

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Estudo por Espalhamento Raman de Efeitos
Anarmônicos e Transição de Fase do $\text{PbTiO}_3: \text{Sm}^{3+}$
Induzidos por Pressão Hidrostática e Variação de
Temperatura**

Marco Antonio Cunha Machado

Orientador: Prof Dr. Paulo Sérgio Pizani

Tese submetida ao programa de Pós-graduação
em Física da Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Física.

São Carlos - Outubro de 2007.

Marco Antonio Cunha Machado

Estudo por Espalhamento Raman de Efeitos Anarmônicos e Transição de Fase do $\text{PbTiO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ Induzidos por Pressão Hidrostática e Variação de Temperatura.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física

São Carlos, Outubro, 2007.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M149ee

Machado, Marco Antonio Cunha.

Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fase do $\text{PbTiO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura / Marco Antonio Cunha Machado. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

150 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Transição de fase. 2. Efeitos anarmônicos. 3. Raman, Espectroscopia de. 4. Pressão hidrostática. 5. Altas pressões. 6. Cerâmicas ferroelétricas. I. Título.

CDD: 530.474 (20^a)

MARCO ANTONIO CUNHA MACHADO

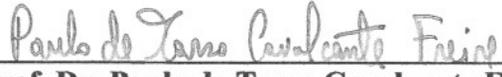
*Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial
para a obtenção do título de
Doutor em Física.*

Aprovado em: 05/10/2007

BANCA EXAMINADORA



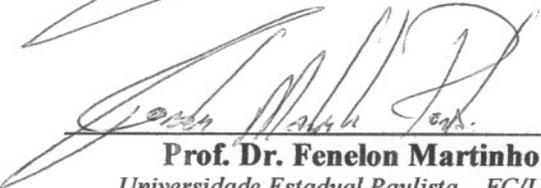
Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar



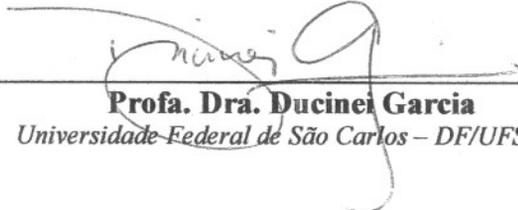
Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará – DF/UFC



Prof. Dr. Elson Longo
Universidade Estadual Paulista – IQ/UNESP/Araraquara



Prof. Dr. Felton Martinho Pontes
Universidade Estadual Paulista – FC/UNESP/Bauru



Profa. Dra. Duciene Garcia
Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar

A DEUS por tudo o que tem feito e por tudo o que vai fazer em minha vida.

A minha amada esposa Andreza Sena Machado, escolhida por DEUS para ser minha companheira por toda a vida.

Aos meus filhos Andrei Carlo Sena Machado, meu amado primogênito tão esperado, Alice Irene Sena Machado minha especial e amada filha do meio e Maria Eduarda Sena Machado a minha querida “Duda Mai”.

Aos meus pais Manoel Gomes Machado e Irene Cunha Machado, responsáveis por DEUS pela minha existência, a quem aprendi a amar, por tudo que fizeram e são capazes de fazer por mim.

Ao Pastor Jarbas Antonio Valentim e à sua amorosa esposa Lucy Mary Soares Valentim, ungidos de DEUS, família dedicada ao SENHOR, meus pais “adotivos” aqui nesta cidade, com quem encontrei carinho e afeto verdadeiramente familiares e aprendi a lição de amar cada dia mais, minha família e meus familiares.

Aos amados Roberto e Rachel Feliciano anjos do SENHOR em nossas vidas. Preciosos e amados de DEUS.

Aos sempre presentes João, Roberta, Gabriel e Samuel Rodrigues.

Aos inesquecíveis Alexandre, Magaly, Lucas e Filipe Miná.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela sustentação e misericórdia em minha vida. “A minha fé, e o meu amor, estão firmados no SENHOR”.

A Andreza, pelo amor, pela disposição, e dedicação a mim e aos nossos filhos.

Ao Prof.Dr.Paulo Sérgio Pizani, meu orientador, pelo aceite, pela recepção dada a mim e à minha família, por sua prestatividade em nos ajudar até quando não esperávamos. Por ser um professor, na acepção da palavra, esmerando-se em atingir sempre (!), o estado da arte em ensinar. Por ser um pesquisador respeitado e competente sendo, contudo humilde no trato com todas as pessoas. Por ser um físico acima de tudo humano, contituindo-se numa exceção. Um apreciador das boas coisas da vida. Um profissional que ama o que faz e faz o que ama.

Aos meus irmãos e irmãs biológicos: Isabel Cristina, Márcia Cristina, Vânia Cristina, Manoel Jr., Pedro Marcelo, Vardirene e Anália.

Ao amigo Newton Martins Barbosa Neto, por tudo, mas, sobretudo, por ter-me acolhido em sua moradia em minha chegada nesta cidade.

Ao Pastor Jarbas Antonio Valentim por sua disposição em estar presente, sempre que possível (!), nos momentos mais difíceis, apoiando-me em oração e no que mais fosse necessário. Por ser um pai; um companheiro de oração; oferecer seu ombro amigo; colega; irmão em CRISTO; meu pai na fé; por ser o pastor do meu coração.

Ao Professor José Maria Filardo Bassalo pelo apoio, amizade, atenção em todos esses anos e por ter acreditado em mim quando nem eu mesmo acreditava mais.

Ao grande amigo e irmão Luis Carlos Bassalo Crispino, uma grande pessoa, honesto e capaz que mesmo distante, nunca deixou de ajudar e torcer por mim e por minha família.

Ao Pastor Pedro Roque pela amizade e por acreditar em mim dando-me oportunidades para ser útil naquilo que DEUS tem-me capacitado e abençoado.

Aos irmãos do grupo de oração “Companheiros de luta”: Valdeci Gomes, Simei Eller, Pedro Zupo, Marinaldo e João Gonçalves.

A todos os irmãos da 1ª Igreja Batista em São Carlos pela ajuda em tudo, amizade e orações.

Aos professores Adenilson José Chiquito, José Pedro Rino, César Constantino, José Cláudio Galzerani, Elson Longo, Edson Roberto Leite pela amizade e colaboração.

Aos meus amigos Fenelon Martinho Lima Pontes, Giovani e Amália Zanelato, Verônica Elsa Espinosa Carrasco, Patrícia Cristina Venturini e Alexandre Yoshida, Daniele Favarão, Alexandre José e Betty Lanfredi, Miryam Rincón Joya, Elaine Cristina Paris, Marcionílio Telles da Silva pela colaboração em trabalhos, pelo convívio no Laboratório, pelas conversas, amizade e companheirismo desde o início deste trabalho.

A Verônica Elsa Espinosa Carrasco (minha irmã peruana), pela amizade e companheirismo e por ter-me escolhido como irmão brasileiro, pelo carinho e consideração com minha amada esposa e filhos.

Aos amigos Tânia Maria Boschi e Francesco Lanciotti Júnior por sua paciência e boa vontade em ensinar, desde o início, todo o processo de funcionamento e boa conservação do Laboratório, pelas discussões de física e demais assuntos, pela amizade e carinho com os meus filhos.

Ao amigo e técnico: Edgar Diagonel, pela amizade, cooperação e apoio técnico no desenvolvimento das tarefas de laboratório e na confecção de porta amostras e outros dispositivos necessários e úteis ao desenvolvimento deste trabalho.

A Terezinha, Dona Alice, Dona Neuza, Wilson e André, pela atenção e ajuda na Biblioteca Setorial; pelo trabalho como funcionária e pela comida maravilhosa, pelo café; pelo apoio e prestatividade em atender às necessidades acadêmicas; pelos trabalhos de impressão, cópias e demais atividades sempre desenvolvidas com competência e pela grande amizade.

Às Irmãs Sacramentinas, do Colégio São Carlos pelo apoio recebido, pela oportunidade dos meus filhos em estudarem naquele lugar e pelo carinho dispensado à minha família.

Aos queridos colegas e amigos do Colégio São Carlos: Francisco Alberto, Silvana Galvão, Aline Mendonça, Aline, Daniele, Sandro, Rodrigo Damiano, Márcio Bôer, Eliane, Cadu, Renato, Beto Migliato, Robson, Suzane, Cristina Pirassol, Casimiro, Joselaine Marega, Jaqueline, Cláudia Cury,

Ao colega e amigo Adalberto Picinin, pela amizade e apoio em várias situações mas principalmente nos problemas de computação. Sempre prestativo, disposto e educado.

Ao grande amigo e companheiro de viagem Emerson Gomes e à sua família.

Às agências fomentadoras governamentais, FAPESP, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

“Porque todos pecaram e destituídos estão da glória de DEUS” (Romanos 3:23).

“Pelo que, como por um homem entrou o pecado no mundo, e pelo pecado, a morte, assim também a morte passou a todos os homens, por isso que todos pecaram” (Romanos 5:12).

“Porque o salário do pecado é a morte, mas o dom gratuito de DEUS é a vida eterna por CRISTO JESUS, nosso SENHOR”.(Romanos 6:23)

“Porque pela graça sois salvos, por meio da fé; e isso não vem de vós; é dom de DEUS. Não vem das obras, para que ninguém se glorie”.(Efésios 2:9, 10).

“Mas a todos quantos o receberam deu-lhes o poder de serem feitos filhos de DEUS: aos que crêem no seu nome”.(João 1:12)

“E acontecerá que todo aquele que invocar o nome do SENHOR será salvo”.(At 2:21)

“Ao nome de JESUS dobre-se todo o joelho nos céus, na terra e debaixo da terra e toda boca confesse que só JESUS CRISTO é o SENHOR”.(Gl)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xvii
LISTA DE PUBLICAÇÕES.....	xix
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. Introdução.....	3
2. Espalhamento Raman.....	5
2.1. Introdução Histórica.....	5
2.2. A Importância e as Aplicações do Espalhamento Raman.....	6
2.3. A natureza do Espalhamento Raman.....	12
2.3.1. Teoria Macroscópica do Espalhamento Raman.....	13
2.3.2. Leis de Conservação.....	16
2.3.3. Seção de Choque de Espalhamento.....	18
2.3.4. Tensor Raman e Regras de Seleção.....	18
2.3.5. Teoria Microscópica do Espalhamento Raman.....	19
2.3.6. Raman Polarizado.....	23
3. Aparato Experimental.....	26
3.1. Introdução.....	26
3.2. Fonte.....	26
3.3. Sistemas Dispersivos.....	27
3.4. Detectores	28

3.4.1. A válvula Fotomultiplicadora.....	28
3.4.2. O dispositivo de carga acoplada (CCD).....	29
3.5. Acessórios.....	29
3.5.1. Criostato.....	29
3.5.2. Célula de Alta Pressão de Bigorna de Diamante.....	29
3.5.2.1. A Transparência do Diamante.....	32
3.5.3. Microscópio.....	33
3.5.4. Estágio Quente.....	33
3.5.5. U1000.....	33
3.5.6. T64000.....	34
4. A Cerâmica de PbTiO_3	38
4.1. Introdução.....	38
4.2. Cerâmicas Ferroelétricas.....	39
4.2.1. Definição de Cerâmicas.....	39
4.2.2. Definição de Ferroeletricidade.....	40
4.2.3. Estrutura das Cerâmicas.....	42
4.2.4. Método de Preparação e Característica das Amostras de Titanato de Chumbo modificadas por Samário.....	44
4.2.4.1. Introdução.....	44
4.2.4.2. O Método de Pechini.....	45
5. A Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica e o “Soft Mode”	49
5.1. Transição de Fase.....	49
5.2. O “Soft Mode”	51

5.3.	A Região Crítica.....	55
5.4.	O Modelo Clássico para a forma de linha.....	56
5.5.	A Constante de Amortecimento “ γ ”.....	57
5.6.	A Física de Altas Pressões.....	58
5.6.1.	Introdução.....	58
5.6.2.	A Espectroscopia com a DAC.....	60
5.6.3.	A Espectroscopia Raman com a DAC.....	61
5.6.4.	Estudos de Espalhamento Raman em Sólidos em Altas pressões.....	61
5.6.4.1.	Parâmetro de Grüneisen.....	62
5.6.4.2.	O termo $\partial\omega/\partial T$	63
6.	.Resultados.....	65
6.1.	Introdução.....	65
6.2.	Espectros Raman versus Temperatura.....	72
6.3.	Espectros Raman versus Altas Pressões.....	88
6.4.	Análise quantitativa dos resultados.....	94
7.	.Conclusões e Sugestões.....	121
8.	. Apêndices.....	123
8.1.	Determinação dos modos ativos no espalhamento Raman por teoria de grupo.....	124
8.2.	Teoria de Landau para a transição de fase.....	134
8.3.	Cálculo da pressão.....	138
9.	Bibliografia.....	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – 1 Diagramas de Feynman.....	24.
Figura 2.1 – 2 Representação esquemática para as direções e polarizações , das radiações incidente e espalhada numa amostra.....	28.
Figura 3.1–1 Representação do conjunto Experimental utilizado em Espectroscopia Raman.....	31.
Figura 3.1-2 A Célula de Bigorna de Diamante (DAC) de Alta Pressão.....	34.
Figura 3.1-3 Detalhe da Célula de Alta Pressão.....	35.
Figura 3.1-4 Diagramas mostrando o caminho percorrido pela luz dentro dos sistemas dispersivos dos conjuntos U1000 e T64000.....	39.
Figura 3.1-5 Configurações dos modos de operação aditivo e subtrativo do espectrômetro T64000.....	40.
Figura 4.1-1 Curva de Histerese Ferroelétrica.....	44.
Figura 4.1-2 Estrutura Cristalina do PbTiO_3 na fase cúbica de alta temperatura ($T > T_C$) e na fase tetragonal de baixa temperatura ($T < T_C$), respectivamente com os devidos deslocamentos.....	45.
Figura 4.1-3 Reações envolvidas no Método dos Precursores Poliméricos [40].....	48.
Figura 4.1-4 Representação esquemática da obtenção de um óxido metálico, utilizando os métodos dos precursores poliméricos [44].....	50.
Figura 4.1-5 Representação esquemática da quelação do íon Ti^{4+} hexacoordenado por duas moléculas de ácido cítrico [45].....	51.
Figura 5.1-1 Polarização espontânea (P_S) em função da temperatura para Transição de fase de primeira ordem.....	53.

Figura 5.1-2 Polarização espontânea (P_s) em função da temperatura para Transição de fase de segunda ordem.....	53.
Figura 6.1-1 Espectro Raman da amostra de PT puro na temperatura de 300K, com identificação dos modos segundo referência [62] de Burns e Scott.....	69.
Figura 6.1-2 Espectros Raman da amostra de PT com 0% de Samário, de diferentes métodos de preparo, sendo: (1) método de mistura de óxidos e (2) método dos precursores poliméricos, ambos em $T=300K$ e $0.0Gpa$	70.
Figura 6.1-3 Espectros Raman da amostra de PST04 em sua evolução com a temperatura em todo o intervalo de 10K a 300K (à esquerda). Espectros Raman das amostras de de PST04 em sua evolução com a temperatura em todo o intervalo de 303K a 773K com intervalos de 30K entre os espectros.....	74.
Figura 6.1-4 Espectros Raman da amostra de PST04 do “soft mode”, em sua evolução no intervalo de baixa temperatura, de 10K a 300K (à esquerda). Espectros Raman da amostra de PST04, para o “soft mode”, em sua evolução no intervalo de alta temperatura, de 303K a 773K (à direita).....	75.
Figura 6.1-5 Espectros Raman do “soft mode” da amostra de PT (puro) nas temperaturas de: 10K, 100K, 300K, 523K e 723K.....	76.
Figura 6.1-6 Espectros Raman do “soft mode” da amostra de PST à 300K com concentrações de: (a) 0% de samário, (b) 4% de samário, (c) 8% de samário e (d) 10% de samário.....	79.
Figura 6.1-7 Representação do ajuste linear sobre os valores de frequência do “soft mode” em relação à concentração de samário para o PT, nas concentrações de: 0%, 4%, 8% e 10% de samário.....	80.

Figura 6.1-8 Espectro do PT (monocristal) puro, da região próxima ao “soft mode”, aproximadamente entre 40cm^{-1} e 200cm^{-1} , no intervalo de temperatura de 300K a 700K, da referência [64].....	85.
Figura 6.1-9 Espectro de PT puro (das amostras utilizadas neste trabalho), da região próxima ao “soft mode”, aproximadamente de 40 cm^{-1} até 150cm^{-1} , no intervalo de temperatura de 323K a 723K.....	86.
Figura 6.1-10 Identificação dos subpicos do modo A_1 (1TO), do trabalho de Seong M. Cho e Hyun M. Jang da referência [64].....	87.
Figura 6.1-11 Amolecimento dos subpicos de A_1 (1TO) com o aumento da temperatura, do trabalho de Seong M. Cho e Hyun M. Jang da referência [64]..	87.
Figura 6.1-12 Espectros Raman da amostra de PT com 0% de Samário em sua evolução com a pressão no intervalo de 0.0 GPa a 5.3 GPa.....	93.
Figura 6.1-13 Espectros Raman do Soft Mode da amostra de PT com 0% de Samário em sua evolução com a pressão no intervalo de 0.0 GPa a 5.3 GPa....	94.
Figura 6.1-14 Espectros Raman da amostra de PST10 em sua evolução com a pressão (compressão) no intervalo de 0.0 GPa a 7.22 GPa. Espectros Raman do Soft Mode da amostra de PST10 em sua evolução com a pressão (compressão) no intervalo de 0.0 GPa a 7.22 GPa.....	95.
Figura 6.1-15 Espectros Raman completos do PT, PST04, PST08 e PST10 em sua evolução com a concentração de Samário.....	97.
Figura 6.1-16 Valores de frequência em função da concentração (0%, 4%, 8% e 10%) de samário para os modos estudados neste trabalho.....	98.
Figura 6.1-17 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PT, a $T=300\text{K}$, $P=0.0\text{GPa}$ em função da concentração de Samário.....	99.

Figura 6.1-18 Valores ajustados de frequência com temperatura para todos os modos do PT puro, acompanhados de ajuste linear no intervalo de 100K a 523K.....	102.
Figura 6.1-19 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PT (puro) a P= 0.0GPa, em função da temperatura.....	103.
Figura 6.1-20 Valores ajustados de frequência com pressão para todos os modos do PT puro, acompanhados de ajuste linear no intervalo de 0.0GPa a 5.3Gpa.....	104.
Figura 6.1-21 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PST10, a T=300K, em função da pressão.....	105.
Figura 6.1-22 Comportamento dos coeficientes das curvas de frequência com temperatura em função da concentração de samário, para o “soft mode”, no intervalo de temperatura de 100K a 523K. A curva é somente um guia para os olhos.....	112.
Figura 6.1-23 Comportamento dos coeficientes das curvas de frequência com pressão em função da concentração de samário, para o “soft mode”, para o intervalo de pressão de 0.0GPa a 7.2GPa.....	113.
Figura 6.1-24 Quadrado da frequência do soft mode do PT, PST04, PST08 e PST10 em função da temperatura, para determinação do intervalo da Temperatura Crítica (T_C) ou Temperatura de Curie de acordo com a Concentração de Samário e comparado com a literatura.....	114.
Figura 6.1-25 Ajuste linear do Quadrado da frequência do soft mode do PT, PST04, PST08 e PST10 em função da Pressão para determinação da Pressão Crítica (P_C) e de acordo com a Concentração de Samário.....	115.

Figura 6.1-26 Largura Total a Meia Altura (FWHM) do soft mode em função da concentração de Samário: em sua evolução com a temperatura (figura acima), e em sua evolução com a pressão (figura abaixo).....	116.
Figura 6.1-27 Espectros de Luminescência do Titanato de chumbo para 4%, 8% e 10% de samário no intervalo de 530cm^{-1} a 750cm^{-1}	118.
Figura 6.1-28 Difrátogramas de DRX das amostras de PT, PST04, PST08 e PST10, em sua evolução com a concentração de Samário.....	119.
Figura 6.1-29 Razão entre os parâmetros de rede “c” e “a” das amostras de PT (puro), PST04, PST08 e PST10.....	120.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 Valores calculados de $\partial\omega/\partial T$ através de ajuste linear, para todos os modos estudados de acordo com a concentração de Samário.....**106.**
- Tabela 2 Valores calculados de $\partial\omega/\partial T$ através de ajuste linear, para os modos estudados de acordo com a função da frequência em termos da temperatura, onde $\partial\omega/\partial P^1$ são os resultados desse trabalho e, $\partial\omega/\partial T^2$ referem-se ao trabalho de Burns e Scott [63].....**107.**
- Tabela 3 Valores calculados de $\partial\omega/\partial P$ através de ajuste linear, para todos os modos estudados de acordo com a concentração de Samário.....**108.**
- Tabela 4 Valores calculados de $\partial\omega/\partial P$ através de ajuste linear, para os modos estudados de acordo com a função da frequência em termos da pressão, onde $\partial\omega/\partial P^A$ refere-se ao trabalho de J.A.Sanjurjo *et al* [93], $\partial\omega/\partial P^B$ são os resultados desse trabalho e $\partial\omega/\partial P^C$ referem-se ao trabalho de F.Cerdeira *et al* [94].....**109.**
- Tabela 5 Intervalos de valores da Temperatura de Curie (T_C) de acordo com a concentração de Samário nas amostras de PT.....**117.**

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A seguir encontram-se abreviaturas e siglas usadas neste trabalho. Em alguns momentos na descrição deste trabalho usou-se o termo na forma original, digo no idioma inglês, por tratar-se de palavras de ampla utilização na literatura:

PbTiO₃ – Titanato de Chumbo, composto objeto de estudo deste trabalho.

T_C – Temperatura de Curie, ou temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica.

P_C – Pressão Crítica de Transição.

PT – Titanato de Chumbo.

PbO – óxido de chumbo.

TiO₂ – dióxido de chumbo.

PZT – titanato zirconato de chumbo.

PLZT – titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio.

Sm – elemento químico – samário.

E.R. – Espalhamento Raman.

FT Raman – Fourier Transformed Raman (Técnica Raman em Transformada de Fourier).

$\tilde{\alpha}$ - tensor Raman de polarizabilidade.

CCD – Charge Coupled Device (dispositivo de carga acoplada), sistema formado por uma matriz de diodos de Silício empregado como detector de luz.

ABO₃ – fórmula geral das perovskitas de oxigênio.

CaTiO₃ – Titanato de Cálcio.

Pb – elemento químico – chumbo.

Ti – elemento químico – titânio.

O – elemento químico – oxigênio.

Ca – elemento químico – cálcio.

Er – elemento químico – érbio.

O.H.A. – Oscilador Harmônico Amortecido.

M.P.P. – Métodos dos Precursores Poliméricos.

LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica.

DQ – Departamento de Química.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

LST – abreviatura da relação Liddane-Sachs-Teller

PST02 – titanato de chumbo com 2% de samário.

PST04 – titanato de chumbo com 4% de samário.

PST08 – titanato de chumbo com 8% de samário.

PST10 – titanato de chumbo com 10% de samário.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

1. “Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$ Fluoride Garnet”, **M.A.C.Machado**, C.W.A.Paschoal, J.Mendes Filho, A.P.Ayala, R.L.Moreira e J-Y Gesland, JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER **14 (2)**: 271-280 JAN 21 (2002).
2. “Ferroelectric Materials with Photoluminescence Properties”, V.Bouquet, N.S.L.S. Vasconcelos, R. Aguiar, C.D.Pinheiro, E.R.Leite, P.S.Pizani, J.A.Varela, E.Longo, T.M.Boschi, F.Lanciotti, **M.A.C.Machado**, FERROELECTRICS **288: 315-326** (2003).
3. “Preparation, Structural and Optical Characterization of BaWO_4 and PbWO_4 thin Films Prepared by a Chemical Route”, F.M.Pontes, M.A.Maurera, A.G.Souza, E.Longo, E.R.Leite, R.Magnani, **M.A.C.Machado**, P.S.Pizani, J.A.Varela, JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY **23 (16)**: 3001-3007 (2003).
4. “A Raman and Dielectric Study of a Diffuse Phase Transition in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ thin Films”, F.M.Pontes, D.S.L.Pontes, E.R.Leite, E.Longo, A.J.Chiquito, **M.A.C.Machado**, P.S.Pizani, J.A.Varela, APPLIED PHYSICS A – MATERIALS SCIENCE & PROCESSING **78 (3)**: 349-354, FEB (2004).
5. “Ferroelectric Phase Transition in $\text{Pb}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{TiO}_3$ Thin Films”, S.H.Leal, F.M.Pontes, E.R.Leite, E.Longo, P.S.Pizani, A.J.Chiquito, **M.A.C.Machado**, J.A.Varela, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS **87 (2-3)**: 353-356 OCT – 15 (2004).
6. “A DFT Rationalization of the Room Temperature Photoluminescence of $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ”, E.Orhan, V.C.Albarici, M.T.Escote, **M.A.C.Machado**, P.S.Pizani,

- E.R.Leite, J.R.Sambrano, J.A.Varela, E.Longo, CHEMICAL PHYSICS LETTERS **398 (4-6)**: 330-335 NOV 11 (2004).
7. "Photoluminescence and Absorption of CO₂ on Lanthanum Doped CaTiO₃ Nanoparticles – Ca_{1-x}La_xTiO₃", R.F.Gonçalves, N.L.V.Carreno, M.T.Escote, K.P.Lopes, A.Valentine, E.R.Leite, E.Longo, **M.A.C.Machado**, Química Nova 27 (6): 862-865 NOV-DEC (2004).
 8. "Structural and Ferroelectric Properties of Pb_{1-x}Sr_xTiO₃ Thin Films", F.M.Pontes, S.H.Leal, M.R.M.C.Santos, E.R.Leite, E.Longo, L.E.B.Soledade, A.J.Chiquito, **M.A.C.Machado**, J.A.Varela, APPLIED PHYSICS A – MATERIALS SCIENCE & PROCESSING **80 (4)**:875-880 FEB (2005).
 9. "Absence Relaxor-Like Ferroelectric Phase Transition in (Pb,Sr)TiO₃ Thin Films", S.H.Leal, E.R.Leite, E.Longo, P.S.Pizani, A.J.Chiquito, **M.A.C.Machado**, J.A.Varela, APPLIED PHYSICS A – MATERIALS SCIENCE & PROCESSING **80 (4)**:813-817 FEB (2005).
 10. "The Nature of the Photoluminescence in Amorphized PZT", M.S.Silva, M.Cilense, E.Orhan, M.S.Góes, **M.A.C.Machado**, L.P.S.Santos, C.O.Paiva-Santos, E.Longo, J.A.Varela, M.A.Zaghete, P.S.Pizani, JOURNAL OF LUMINESCENCE **111 (3)**: 205-213 FEB (2005).

RESUMO

Neste trabalho foram investigados, com o auxílio da Espectroscopia Raman, os efeitos de desordem substitucional nas propriedades vibracionais da cerâmica ferroelétrica PbTiO_3 , dopado com Samário, com variações de temperatura e pressão. Esse material é interessante do ponto de vista de aplicações tecnológicas, pois é uma combinação entre um material com propriedades ferroelétricas intensas e um íon terra rara com propriedades ópticas muito bem conhecidas. O objetivo deste trabalho foi estudar qualitativa e quantitativamente os efeitos combinados de desordem química e estrutural sobre o espectro de fônons, o que foi feito através de medidas da variação das frequências dos modos vibracionais em função de pressão hidrostática e temperatura, ou seja, os efeitos anarmônicos. Investigou-se também as possíveis variações no valor da temperatura de Curie (T_c), pressão crítica de transição (P_c). O comportamento do modo de mais baixa frequência, chamado *soft mode*, desempenha um papel importante, pois, através de seu comportamento, cuja frequência tendendo a zero com aproximação da transição ferroelétrica-paraelétrica, pode-se avaliar as propriedades ferroelétricas. O espalhamento Raman, devido o seu caráter não destrutivo, não invasivo e pela sua sensibilidade a uma grande variedade dessas características, é uma técnica perfeitamente adaptada a esse propósito. A importância do material e a escolha da técnica são justificadas pelo grande número e qualidade de publicações relacionadas a ambos. Some-se o fato da grande variedade de materiais aos quais a técnica tem sido usada para estudo assim como a inovação nas áreas de aplicação.

ABSTRACT

In this work it was investigated, by using Raman spectroscopy, the effect of the substitutional disorder on the vibrational properties of the ferroelectric ceramics PbTiO_3 doped with Samarium, at different temperatures and hydrostatic pressures. This material is interesting from the technological point of view because it is a combination between a material with intense ferroelectric properties and a rare earth ion, with very well known optical properties. From the academic point of view, the main purpose was to study qualitatively and quantitatively the combined chemical and structural effects on the phonon spectrum, which was achieved through measurements of the frequency shifts and broadenings of the vibrational modes, that is, the anharmonic effects. It was also investigated the changes in the Curie temperature, the critical transition pressure values and frequency pressure and temperature coefficients generated by substitutional disorder. A special attention was done to the behavior of the lower frequency mode, the so called soft mode, which plays an important role, whose frequency tends to zero with the approach of the ferroelectric-paraelectric transition. The Raman scattering, due to its sensitivity to short range order, to the character nondestructive, noninvasive is a technique well adapted to the purpose of the present study. The importance of the material and the choice of the technique are justified by the great number and quality of publications related to both in the international literature.

1- Introdução

O Titanato de Chumbo, PbTiO_3 (PT) é um material cerâmico que em sua fase tetragonal-ferroelétrica apresenta propriedades dielétricas, piroelétricas e piezoelétricas que são de grande interesse científico e tecnológico. Devido a isto, o PT apresenta grande tendência para ser aplicado como material piroelétrico estável e material piezoelétrico para aplicações em altas temperaturas ou altas frequências, sendo utilizado como transdutor ultra-sônico em aplicações médicas e sonares [1].

A obtenção deste material pelo método convencional de mistura de óxidos (PbO e TiO_2) é alcançada quando submetidos a tratamentos térmicos a altas temperaturas (com temperatura de calcinação em 850°C e a de sinterização em cerca de 1200°C), condição em que a fase cúbica-paraelétrica é formada. A fase tetragonal-ferroelétrica é alcançada após o resfriamento a temperaturas inferiores a $T_C=490^\circ\text{C}$, sendo esta a temperatura de Curie, onde ocorre a transição de fase cúbica-paraelétrica para tetragonal-ferroelétrica. Este procedimento garante a formação da fase ferroelétrica, porém resulta num material mecanicamente frágil e poroso, pois a temperatura de volatilização do PbO é 1000°C . Além disso, a mudança na estrutura de cúbica para tetragonal submete o material a fortes tensões (ou *stresses*) o que possibilita rupturas na estrutura. Métodos de síntese em que se utilizam rotas químicas constituem uma alternativa a esta dificuldade e por esse motivo, tem recebido grande atenção [2].

A adição de dopantes no PT permite obter uma série de materiais como Pb (Zr,Ti)O₃ (PZT) e (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ (PLZT), os quais apresentam um corpo cerâmico mais denso e um potencial para aplicação em sensores, capacitores e memórias não voláteis. Devido a isto, o PT é um forte candidato a estas aplicações [1].

A comprovação da eficiência da dopagem do PT com lantânio, de acordo com Tavares e colaboradores [3], mostra-se como uma abertura de um leque de opções para a verificação dos efeitos da substituição da série dos lantanídeos com relação à otimização das propriedades físicas deste material. Com o aumento do fator de tetragonalidade, são necessários campos mais altos para polarizar as cerâmicas de PT. Chu e Chen [4] observaram a redução da temperatura de síntese pela adição do dopante Samário sem no entanto modificar fortemente as propriedades dielétricas. No entanto, tal redução da temperatura de síntese ajudou na redução da perda de Pb durante a síntese. K.K.Deb observou na referência [5], altas constantes dielétricas, constantes piroelétricas e características térmicas e mecânicas favoráveis nestas cerâmicas de PT quando modificadas com Samário.

A caracterização de materiais através de suas propriedades, sejam elas químicas, estruturais ou eletrônicas é de fundamental importância para o desenvolvimento de novas tecnologias e também na geração de novos conhecimentos no campo científico. O espalhamento Raman devido ao seu caráter não destrutivo, não invasivo e pela sua sensibilidade a uma grande variedade dessas características é uma técnica perfeitamente ajustada e indicada aos propósitos deste trabalho. Essa afirmação pode ser embasada pela comprovação de que, em anos recentes, tem havido um grande crescimento no

número de publicações em periódicos internacionais onde o espalhamento Raman é a técnica principal no estudo de materiais. Além disso, é uma técnica aplicável a uma vasta gama de materiais como cerâmicas ferroelétricas, semicondutores, vidros, líquidos, gases, etc. Em semicondutores, a espectroscopia Raman tem sido largamente utilizada nos últimos anos para caracterização de uma grande variedade de estruturas como superredes, poços quânticos, sistema uni- e zero-dimensionais, amorfos, etc.

Por suas características, a técnica do Espalhamento Raman tem sua importância aumentada absurdamente, bem como tem se multiplicado surpreendentemente o número de aplicações, para os estudos mais diversos, nas mais diversas áreas. Em todo o mundo o Espalhamento Raman tem sido utilizado de muitas maneiras, e chega ser espantoso o número de aplicações, como por exemplo: em discos rígidos de computador, indústria de polímeros, farmacêutica, de semicondutores e química; na identificação de drogas e explosivos em laboratórios policiais; na análise de tintas e pigmentos em obras de arte, como meio auxiliar para a sua recuperação a restauração; na identificação e autenticidade de pedras preciosas; na detecção de células cancerosas e pré-cancerosas; como técnica complementar ao infravermelho no estudo de depósitos auríferos através de microsonda Raman a laser; no estudo de materiais (semicondutores ou fármacos) para planejamento de estruturas moleculares mais eficientes; no estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono, etc.

A utilização do Espalhamento Raman como a principal técnica neste trabalho é perfeitamente justificada por seu crescente número de publicações e aplicações, nas mais diversas áreas: quer científica, quer de aplicação

tecnológica, sendo em alguns casos consideradas exóticas. A importância da técnica está diretamente ligada ao aprimoramento dos equipamentos utilizados, tais como: monocromadores (duplo e triplo) e fontes laser (de excitação das amostras). No entanto, um outro aspecto fundamental é a informatização cada vez maior dos equipamentos envolvidos no aparato experimental.

Com relação aos materiais ferroelétricos, a espectroscopia Raman é uma técnica poderosa, pois as propriedades ferroelétricas podem ser sondadas pelo comportamento do “soft mode”, cuja frequência tende a zero com a aproximação da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

No capítulo 2, apresenta-se o Espalhamento Raman, abordando aspectos que incluem desde introdução histórica, a importância e as aplicações da técnica e a natureza do espalhamento Raman, onde fazemos a descrição dos fundamentos físicos.

No capítulo 3, apresenta-se o Aparato Experimental onde vemos detalhes da descrição das fontes excitadoras, sistemas dispersivos, detectores, criostato, célula de altas pressões, microscópio, estágio quente e os espectrômetros U1000 e T64000.

No capítulo 4, veremos a cerâmica de PbTiO_3 , onde abordamos desde a definição de cerâmicas, passando pela ferroeletricidade, estrutura das cerâmicas até o Método de Pechini de preparação das amostras deste trabalho.

No capítulo 5, apresentam-se os aspectos relativos à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e o “soft-mode”, onde tratamos da chamada região crítica, do modelo clássico para a forma da linha do espectro Raman, da constante de amortecimento e da Física de altas pressões onde abordamos de aspectos relativos à espectroscopia Raman em sólidos em altas pressões.

No capítulo 6, apresentam-se os resultados onde se encontram os espectros Raman com temperatura e pressão bem como uma análise quantitativa destes.

No capítulo 7 estão as conclusões e sugestões deste trabalho.

No capítulo 8 encontram-se os apêndices sobre a determinação dos modos ativos no espalhamento Raman por teoria de grupo, a teoria de Landau para a transição de fase e o cálculo da pressão nas medidas Raman em altas pressões.

No capítulo 9 estão listadas as bibliografias de referência utilizadas neste trabalho.

2 - Espalhamento Raman

2.1. Introdução Histórica -

Em 1922, L.Brillouin apresentou a previsão teórica do espalhamento inelástico [6] da luz pela matéria, conhecido como o espalhamento Brillouin. E, em 1923, A.Smekal, estudando o espalhamento de luz em um sistema com dois níveis de energias quantizados, notou a existência de outras bandas no espectro da luz espalhada. Estava feita a previsão teórica do Espalhamento Raman.

A primeira observação do Espalhamento Raman foi feita por C.V.Raman e K.S.Krishnan [7] e publicada em 31 de março de 1928. As primeiras observações consistiam apenas nas mudanças de cor da luz espalhada pelos filtros. Posteriormente C.V.Raman obteve espectros de líquidos. Inicialmente, apenas materiais transparentes eram analisados e a montagem esquemática era bastante rudimentar de modo que a fonte de radiação era um feixe de luz solar filtrado e focalizado, a amostra consistia de um grande volume de líquido puro, um telescópio foi usado como coletor e chapas fotográficas como detectores. Pelos resultados obtidos, C.V.Raman e K.S.Krishnan receberam o Prêmio Nobel de Física em 1930.

Em 13 de julho do mesmo ano, os russos G.Landesberg e L.Mandelstam [8] publicaram um artigo informando sobre a observação do mesmo efeito em cristais de quartzo.

Devido à sua pequena intensidade, da ordem de 10^{-8} da radiação incidente, tornava-se desvantajoso e difícil, obter os espectros Raman relativamente aos de espectroscopia infravermelho. Por este motivo, muitas outras fontes de radiação

foram utilizadas ao longo dos anos, de modo que, somente a partir dos anos sessenta, com Porto e Wood [9] é que a utilização de lasers comerciais permitiu o desenvolvimento do que é considerado como a moderna espectroscopia Raman, basicamente utilizada até os dias de hoje.

Oficialmente, a microscopia Raman data de 1966 quando M.Delhaye e M.Migeon [10], publicaram dois artigos nos quais destacaram que a intensidade de luz Raman espalhada mantém-se constante com a diminuição do tamanho da amostra (observando-se o limite de difração e, portanto, o comprimento de onda do laser).

2.2 A Importância e as Aplicações do Espalhamento Raman-

O grande interesse pela Espectroscopia Raman como técnica de caracterização de materiais ocorreu principalmente a partir da década de sessenta com a descoberta do laser como fonte de radiação na realização de experimentos em Espalhamento Raman, pelo físico brasileiro Dr. Sérgio P. S. Porto, mas, foi nas duas décadas seguinte, devido: ao aperfeiçoamento das fontes laser; ao desenvolvimento de detectores e espectrômetros; ao desenvolvimento da Microscopia Raman e também à informatização dos instrumentos, que ocorreram os maiores desenvolvimentos na utilização dessa técnica. O Espalhamento Raman tem como principais vantagens o fato de ser não destrutiva e possibilitar a análise sem que as amostras precisem de preparação especial [11]

Por todos estes motivos a importância do Espalhamento Raman tem aumentado absurdamente, bem como tem se multiplicado o número surpreendente de aplicações, para os estudos mais diversos, nas mais diversas

áreas. “Em todo o mundo o Espalhamento Raman tem sido utilizado de muitas maneiras, como por exemplo, em discos rígidos de computador, indústria de polímeros, farmacêutica, semicondutores e químicas. Algumas aplicações mais exóticas incluem: a identificação de drogas e explosivos em laboratórios policiais, a análise de tintas e pigmentos em obras de arte, como meio auxiliar para a sua recuperação a restauração”.

Os gemólogos também utilizam os microscópios Raman para identificação de pedras preciosas e para determinação de sua origem, através da análise de minúsculas inclusões contidas nelas. Atualmente, existem muitas discussões entre a comunidade de gemólogos sobre um novo tratamento para diamantes de baixa qualidade que permite modificar sua aparência e torná-la semelhante à de pedras preciosas. Felizmente os sistemas de análise por Espalhamento Raman podem revelar o uso desses tratamentos, assegurando assim a qualidade dos verdadeiros diamantes.

Esta tecnologia permitiu desenvolver também diversas aplicações médicas, sendo uma das mais notáveis a detecção de células cancerosas e pré-cancerosas. Num futuro não muito distante, existe a expectativa de que pequenas sondas de fibra óptica e sistemas microscópicos automáticos possam ser utilizados para recolher espectros dos tecidos humanos, permitindo assim um rápido diagnóstico de potenciais cânceres em ambulatórios médicos [12].

As capacidades dos instrumentos utilizados nesta técnica tem sido ampliadas, incluindo o desenvolvimento de uma ampla gama de lasers, novos acessórios e sistemas de filtragem óptica, níveis de automação mais elevados e softwares mais potentes, facilitando cada vez mais a utilização de instrumentos em menor escala e mais eficientes. Há a expectativa é de que o número

aplicações aumentará significativamente, pois a indústria que alicerça o Espalhamento Raman continua desenvolvendo novas tecnologias.

Vejamos alguns detalhes de algumas das muitas aplicações do Espalhamento Raman:

2.2.1. Pesquisadores da UnB em conjunto com a CVRD (Companhia Vale do Rio Doce), tem utilizado a técnica da E.R. como técnica análoga e complementar à do infravermelho (absorção), no sentido de que as substâncias que se mostram ativas sob uma técnica em geral são inertes à outra. Essa parceria tem como objetivo estudar o Depósito Aurífero de Antônio Pereira. As análises espectrométricas são feitas por microsonda Raman a laser, com dimensões menores que 20mm [13].

2.2.2. Nos sistemas de telecomunicações ópticas, na construção de Amplificadores Raman, através do Espalhamento Raman Estimulado [14].

2.2.3. No estudo da estrutura vibracional ou molecular de diversos materiais (proteínas, polímeros sintéticos, semicondutores, nanotubos (estruturas tubulares microscópicas), tecidos biológicos, etc.), com o Espalhamento Raman convencional ou com FT Raman. E no estudo da estrutura eletrônica desses materiais, através do Espalhamento Raman Ressonante [15].

2.2.4. No estudo de pinturas com pelo menos três ênfases diferentes, quais sejam:

2.2.4.1. Caracterização: com o intuito de identificar quais pigmentos, simples ou combinados, foram utilizados pelo pintor.

2.2.4.2. Restauração e conservação de obras: através do conhecimento dos pigmentos utilizados torna-se possível restaurar áreas danificadas das obras, fazendo uso do material similar ao original.

2.2.4.3. Datação e autenticidade: considerando-se que o uso de determinados pigmentos pode indicar a data ou época de utilização de tais espécies de materiais, é possível ter uma idéia do período de confecção do trabalho, bem como de sua autenticidade, uma vez que os pintores como por exemplo Picasso, Rembrandt e outros, utilizavam tintas que eram resultados de manipulações pessoais de materiais coletados na natureza, que geralmente tinham suas proporções registradas por eles em seus cadernos pessoais, de modo que em qualquer lugar em que fossem poderiam obter suas tintas com as cores e tons (além da inegável técnica) que lhes caracterizaram e deixaram tão famosos (como o azul de Picasso ou o branco de Rembrandt, e assim por diante). Note-se também que muitas dessas tintas eram feitas de óxidos de zinco, de cobre, de chumbo, e outros, que por se tratar de materiais tóxicos ou radioativos foram o motivo de alguns desses artistas terem morrido de câncer [16]. Como exemplo dessa aplicação temos que, no final da década de 90 os pesquisadores do Laboratório de Espectroscopia Molecular da USP/SP tiveram a oportunidade de colaborar com o Museu da UFJF/ MG, no processo de autenticação de um retrato do poeta “Murilo Mendes”, supostamente pintado por “Cândido Portinari” na década de 30. “Foram retirados fragmentos microscópicos do quadro e os espectros obtidos através do E.R. permitiram identificar os pigmentos utilizados, que apontaram na direção da originalidade da obra”. O mesmo laboratório teve a oportunidade de colaborar com a polícia científica de São Paulo, cuja participação foi solicitada para solucionar um caso ocorrido no Rio Grande do Sul. Uma criança que havia saído de casa estava desaparecida, mas

sua bicicleta foi encontrada com sinais de atropelamento. Um veículo suspeito de ter causado o acidente foi localizado e estava com riscos de tinta da mesma cor do pedal da bicicleta em sua lataria. O LEM/IQ/USP fez espectros Raman de fragmentos do pedal, conseguindo provar que a tinta empregada tinha como origem o pedal da bicicleta. O proprietário do veículo confessou o crime [15].

2.2.5. O Grupo de Física dos Materiais da Amazônia – GFMA – da UFPa, desenvolve pesquisas para caracterização física de produtos naturais da região amazônica, em especial óleos vegetais de uso comum na cultura local através de medidas experimentais, e entre essas medidas temos o Espalhamento Raman. O objetivo da pesquisa visa o aumento de seus valores agregados de comercialização. Dentre as propriedades já encontradas está a do óleo de buriti em ser um excelente bloqueador de raios ultravioleta, podendo ser utilizado na indústria cosmética como protetor solar [17].

2.2.6. Em países mais desenvolvidos o Espalhamento Raman tem sido amplamente utilizado nos laboratórios de desenvolvimento de novos produtos das indústrias de alta tecnologia, como a de semicondutores e a farmacêutica. Em ambos os casos, a técnica tem sido utilizada para planejar a estrutura molecular de modo que o material (semicondutor ou fármaco, respectivamente) tenha o melhor desempenho possível. Isto é justificado pelo fato de a técnica permitir o conhecimento detalhado da estrutura molecular, tornando-a atraente aos laboratórios de desenvolvimento na tecnologia de ponta [15].

2.2.7. A INTEL anunciou a descoberta, publicada na revista “NATURE”, por seus pesquisadores, de um laser Raman de Silício, onde se utiliza a luz dispersada por Espalhamento Raman pelo cristal de Silício para criar o feixe de

luz monocromático coerente (que é cerca de dez mil vezes maior que na fibra óptica atualmente usada) e, cuja potência da radiação emitida cresce à medida que aumenta a potência aplicada para gerar o “laser de bombeio” até um limiar a partir do qual, por mais que se aumente o “bombeamento”, a potência do raio laser gerado permanece estável (da ordem de $P \sim 9\text{mW}$). O novo laser é mais um passo da INTEL na tentativa de adotar links ópticos para conectar “chips”. A transmissão de dados através da luz poderá resolver parte dos problemas de consumo de energia e aquecimento que ocorrem nos processadores atuais e levará não somente a computadores mais rápidos e econômicos mas também, mais precisos [18].

2.2.8. O Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UNIVAP tem realizado estudos in vitro do câncer de pele humana por Espectroscopia F.T.Raman, onde:

- Detectam diferenças espectrais de tecidos benignos e malignos, utilizando a técnica do Espalhamento Raman;

- Correlacionam os dados Raman com a técnica histopatológica.

No mesmo Instituto há um projeto para desenvolvimento de um sistema clínico de Diagnóstico de Coronariopatias utilizando o efeito Raman. A fonte será um laser tipo diodo sintonizado em 830nm e para atingir a região coronariana será usado um catéter óptico com visada lateral. Os pesquisadores objetivam obter um grau de compactação do equipamento bastante satisfatório que permita sua instalação em centros clínicos e cirúrgicos [19].

2.2.9. Em estudos arqueológicos, com o objetivo de aferir a autenticidade, ou descobrir a técnica de coloração usada em peças e objetos. A utilização do Espalhamento Raman é justificada principalmente por seu caráter não destrutivo uma vez que os objetos estudados, freqüentemente são únicos ou muito valiosos,

ou ambos. É feita a investigação de compostos inorgânicos, como pigmentos e substratos, e orgânicos como resinas, corantes, aglutinantes, etc [20]. Como exemplo recente temos os vasos islâmicos da época medieval, estudados por Espalhamento Raman pelos cientistas do Centre National de la Recherche Scientifique, na França [21].

2.2.10. O Espalhamento Raman é uma ferramenta bastante útil no estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono (que correspondem a uma folha de grafite enrolada na forma de um cilindro, com diâmetro da ordem de 1nm). Através da técnica do E.R. podemos estudar os espectros vibracionais dos nanotubos, que está relacionado com seu diâmetro e quiralidade. É possível também obter informações sobre a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo de carbono em uma experiência de espalhamento de luz [22].

2.2.11. O Laboratório de Semicondutores da UFSCar (LabSemic/UFSCar) pesquisa através de Espalhamento Raman nanoestruturas semicondutoras em materiais como Semicondutores “bulk” (GaAs, InP, CdS, GaSb, InSb, InAs entre outros); Poços Quânticos auto-organizados de InAs; Heteroestruturas: Si-AlGaAs, C-AlGaAs, Si-AlAs/GaAs, InGaAs, InGaAs/ InGaAsP; Polímeros e Cerâmicas Ferroelétricas: (Sn, Ba)Ni₂O₃, (Pb, Ba)Ni₂O₃, (Pb, La, Zn, Sm, Er)TiO₃ entre outras. O LabSemic/UFSCar mantém colaborações com o GCFer/UFSCar, LIEC/UFSCar através de Projeto Temático [23].

2.3. Natureza do Espalhamento Raman –

As possibilidades decorrentes da incidência da luz numa amostra são reflexão, transmissão, espalhamento e absorção, das quais a terceira tem importância fundamental na fundamentação teórica da técnica aplicada neste trabalho, a saber: o Espalhamento Raman. O Espalhamento Raman pode ser explicado, segundo a teoria clássica da radiação eletromagnética, através de mecanismos de multipolo. De acordo com esta teoria, multipolos elétricos e magnéticos oscilando com uma dada frequência (ω), emitem radiação na mesma frequência. Desse modo, o fenômeno da luz espalhada, de particular interesse, pode ser explicado através da radiação eletromagnética produzida por esses multipolos, induzidos no sistema (por campos elétricos e magnéticos da radiação incidente), e irradiada pelos mesmos, em direções diferentes da radiação incidente, de um modo geral. Abordaremos aqui, aspectos da teoria do Espalhamento Clássico que, para sistemas moleculares, continuam válidas mesmo que considerações quânticas, as quais veremos na seção 2.3.5, sejam feitas.

2.3.1. Teoria Macroscópica do Espalhamento Raman –

Para esta abordagem consideremos então uma radiação eletromagnética, a qual está associada um campo elétrico incidente (num determinado material) dado por:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.1)$$

Que gera neste material uma polarização do tipo:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.2)$$

Que pode ser descrita por:

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}_i \quad (2.3)$$

onde $\vec{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade, que na visão clássica pode ser considerado como uma medida da facilidade com que os elétrons podem ser deslocados para produzir o dipolo elétrico, sob a ação do campo externo.

A polarizabilidade $\vec{\alpha}$ será influenciada pelos deslocamentos atômicos do meio material em questão. Podemos observar o comportamento da polarizabilidade com esses deslocamentos, que podem ser expressos por:

$$Q_j(\vec{r}, t) = Q_{j0} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_j t)} \quad (2.4)$$

onde $Q_j(\vec{r}, t)$ representam as coordenadas normais associadas aos deslocamentos atômicos e \vec{q} e ω_j , são, o vetor de onda e a frequência de vibrações dos fônons, respectivamente. O tensor $\vec{\alpha}$ será então função destes deslocamentos e poderá ser expandido em Série de Taylor da seguinte forma:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right)_{Q_j=0} Q_j + \left(\frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_{0,0} Q_j Q_k + \dots \quad (2.5)$$

Substituindo (2.4) e (2.5) em (2.3), teremos:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}_0}{\partial Q_j} \right)_{Q=0} \vec{E}_0 Q_j(\vec{r}, t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \left(\frac{\partial^2 \vec{\alpha}_0}{\partial Q_j \partial Q_l} \right)_{0,0} \vec{E}_0 Q_j(\vec{r}, t) Q_l(\vec{r}, t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \dots \quad (2.6)$$

O primeiro termo corresponde a radiação não deslocada em frequência (ω_i), e de acordo com o que foi dito anteriormente, refere-se ao Espalhamento Rayleigh.

O segundo termo é radiação na frequência:

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_j \quad (2.7)$$

Correspondendo ao Espalhamento Raman de 1ª ordem (Stokes e Anti-Stokes).

O terceiro termo corresponde à radiação na frequência:

$$\omega'_s = \omega_i \pm \omega_j \pm \omega_l \quad (2.8)$$

Referindo-se ao Espalhamento Raman de 2ª ordem.

O Espalhamento Raman pode ser visto como uma forma de modulação espectroscópica.

Lembrando, da teoria eletromagnética clássica, temos que a média temporal da potência radiada por unidade de ângulo sólido por um dipolo radiador (induzido, no nosso caso) é:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{c}{8\pi} k^4 |\vec{N} \times (\vec{N} \times \vec{P})|^2 \quad (2.9)$$

onde:

$\vec{K} \rightarrow$ é o vetor de onda;

$\vec{N} \rightarrow$ vetor unitário na direção da luz espalhada;

$\vec{P} \rightarrow$ momento de dipolo oscilante.

Vemos, portanto que a potência espalhada por unidade de ângulo sólido será algo do tipo:

$$\frac{dP^{(0)}}{d\Omega} \propto \omega^4 (\alpha_0)^2 \quad (2.10)$$

$$\frac{dP^{(1)}}{d\Omega} \propto \omega^4 \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j \right]^2 \quad (2.11)$$

$$\frac{dP^{(2)}}{d\Omega} \propto \omega^4 \left[\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_j \partial Q_l} \right) Q_j Q_l \right]^2 \quad (2.12)$$

Sendo (2.10), associada ao primeiro termo (Espalhamento Rayleigh), (2.11) ao segundo termo (Espalhamento Raman de 1ª ordem) e (2.12) ao terceiro termo (Espalhamento Raman de 2ª ordem) da expressão (2.6), respectivamente.

2.3.2. Leis de Conservação –

Para observar os aspectos das leis de conservação, no processo de Espalhamento Raman, consideramos que temos $N(\omega_i)$ fótons de frequência ω_i , energia $\hbar\omega_i$, momento $\hbar\vec{k}_i$ e polarização \vec{e}_i , cada. Tal radiação incidirá no material segundo um ângulo sólido ($d\Omega$), por unidade de tempo, interagindo com uma ou mais excitações elementares da rede. No processo de 1ª ordem temos que um fóton incidente (ω_i, \vec{k}_i) , excita um par elétron-buraco que interage com a rede cristalina, aniquilando ou criando um fônon (ω_j, \vec{q}_j) , e então decai criando um fóton espalhado (ω_e, \vec{k}_e) . Logo, o elétron é o mediador do espalhamento.

O Espalhamento Raman (em cristais) é governado não só pela Conservação da Energia, como também, pela Conservação do Momento, ou seja:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_e = \hbar\omega = \pm \sum_j \hbar\omega_j \quad (2.18)$$

E

$$\hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k} = \pm \sum_j \hbar\vec{q}_j \quad (2.19)$$

Considerando que o Espalhamento ocorre por modos de vibração do cristal, que são quantizados em fônons. Os somatórios acima envolvem todos os fônons que participam do processo de espalhamento. Note que, para o caso de espalhamento de 1ª ordem, temos apenas um fônon envolvido, e a energia do fóton espalhado é expressa por:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_j \quad (2.20)$$

Onde o sinal (+) corresponde ao processo Anti-Stokes (criação de um fônon) e o sinal (-) ao processo Stokes (aniquilação de um fônon). Para os momentos teremos:

$$\hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q}_j \quad (2.21)$$

Na relação dimensional entre o momento do fóton incidente e do fônon quanto ao espalhamento, lembremos que o vetor de onda do fóton relaciona-se com seu comprimento de onda através da relação:

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (2.22)$$

Então, para valores típicos $\lambda_i = 5000 \text{ \AA}$, teremos:

$$|\vec{k}_i| = 1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (2.23)$$

Nos sólidos, um valor relevante é o espaçamento entre os átomos dado por $a_0 = 2 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2 \text{ \AA}$. Então o vetor de onda máximo do fônon será:

$$|\vec{q}_j| = \frac{2\pi}{a_0} \approx 3,1 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (2.24)$$

Portanto, o momento do fóton é muito menor que o do fônon, logo, somente o fônon do centro da Zona de Brillouin, participará desse espalhamento (1ª ordem). Assim, consideramos a aproximação, $\vec{q}_j = \vec{0}$.

Nos processos de 2ª ordem, as expressões (2.18) e (2.19), reduzem-se à:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i \pm (\hbar\omega_{j1} + \hbar\omega_{j2}) \quad (2.25)$$

E,

$$\vec{k}_e = \vec{k}_i \pm (\vec{q}_{j1} + \vec{q}_{j2}) \quad (2.26)$$

E a condição para o momento será, analogamente:

$$\vec{q}_{j1} + \vec{q}_{j2} = \vec{0} \quad (2.27)$$

E, além dos fônons do centro da Zona de Brillouin, teremos também aqueles situados em pontos simétricos em relação ao centro da Z.B.. Neste caso, a intensidade é muito menor.

2.3.3 Secção de Choque de Espalhamento –

A secção diferencial de choque por uma excitação cristalina de frequência ω_j é dada por [24]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_j} = \frac{\omega_i \omega_e^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} V |\hat{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_e| \frac{\hbar}{2\omega_j} [n(\omega_j) + 1] g(\omega_j) \quad (2.30)$$

onde V é o volume de espalhamento e $n(\omega_j)$ é o fator estatístico de Bose-Einstein:

$$n(\omega_j) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.31)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

2.3.4 Tensor Raman e Regras de Seleção –

Vimos na expressão (2.6), a expansão da polarização em função das coordenadas normais de vibração em que os coeficientes desta expansão, dados por uma forma geral do tipo:

$$\vec{R} = \left(\frac{\partial \vec{\alpha}_0}{\partial Q_j} \right)_0 \hat{Q}_j. \quad (2.28)$$

São os tensores Raman, que descrevem a interação fóton-fônon.

As intensidades das radiações espalhadas inelasticamente podem ser calculadas pelas expressões (2.10), (2.11) e (2.12). Tais intensidades (I) dependem da polarização da luz espalhada \hat{e}_e e da luz incidente \hat{e}_i , sendo dadas por:

$$I \propto |\hat{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_e|^2 \quad (2.29)$$

Medindo (2.29) em termos das polarizações \hat{e}_i e \hat{e}_e podemos deduzir as simetrias do tensor Raman e desse modo às simetrias dos fônons Raman ativos.

O conjunto de combinações (de todos os aspectos) que envolvem desde a simetria do cristal, considerações quanto às direções de propagação e polarização das radiações incidente e espalhada são chamadas Regras de Seleção, que determinam a atividade Raman de um material específico.

O espalhamento Raman só é observado se, além das leis de conservação também é observada a simetria da radiação de excitação:

$$\sigma \propto |\hat{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \hat{e}_e| \neq 0 \quad (2.32)$$

o que conjuntamente, com o que foi citado no parágrafo anterior, gera as Regras de Seleção, tal como dissemos anteriormente.

2.3.5. Teoria Microscópica do Espalhamento Raman –

Para descrever o Espalhamento Raman em seu formalismo microscópico devemos especificar o estado de três sistemas envolvidos: fótons incidentes e espalhados com frequências ω_i e ω_s , respectivamente; elétrons no material e os fônons envolvidos no espalhamento.

No estado inicial $|i\rangle$ (antes do evento do espalhamento) estão, respectivamente, $N(\omega_i)$ fótons de frequência ω_i e $N(\omega_S)$ fótons de frequência ω_S . Existem também N_q fônons presentes no material (assumindo que estes estejam a uma temperatura não nula), enquanto que os elétrons estão todos em seu estado fundamental. No estado final $|f\rangle$, após o espalhamento Raman Stokes, $N(\omega_i)$ decresceu de um, enquanto que $N(\omega_S)$ e N_q cresceram de um e os elétrons permanecem inalterados.

A princípio parece que o processo de espalhamento não envolve elétrons e desse modo, pode ser descrito por uma Hamiltoniana envolvendo apenas fótons e fônons. No entanto, a força desta interação é muito fraca a menos que fótons e fônons tenham frequências comparáveis. Este espalhamento inelástico de fótons por fônons já foi proposto teoricamente, mas até agora não foi comprovado experimentalmente [25].

Quando fótons visíveis são utilizados para excitar o Espalhamento Raman em um determinado material, os fótons acoplam-se em geral apenas com os elétrons, via Hamiltoniana de interação elétron-radiação H_{eR} . O espalhamento então ocorre em três passos:

1. O fóton incidente excita o elétron para um estado intermediário $|a\rangle$, criando um par elétron-buraco;
2. Este par elétron-buraco é espalhado em um outro estado pela emissão de um fônon via Hamiltoniana de interação elétron-fônon H_{e-ion} . Este estado intermediário será denotado por $|b\rangle$;
3. O par elétron-buraco em $|b\rangle$ recombina radiativamente pela emissão de um fóton espalhado.

Portanto os elétrons intermediam o espalhamento Raman por fônons, embora eles permaneçam inalterados após o processo.

Como todas as interações envolvidas no processo de espalhamento Raman são fracas, as probabilidades de espalhamento para fônons podem ser calculadas por Teoria de Perturbação de terceira ordem. Os Diagramas de Feynman do processo de espalhamento de 1 fônon estão apresentados na Figura a seguir

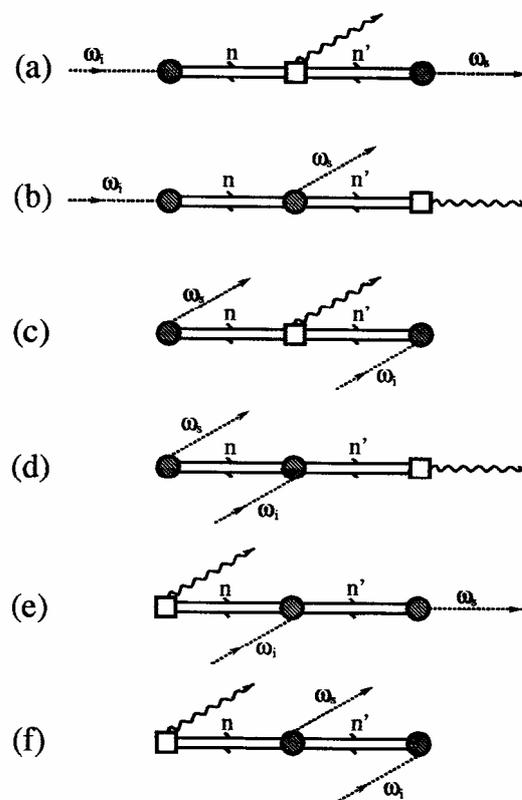


Figura 2.1 - 1 Diagramas de Feynman

Considerando apenas o primeiro diagrama 2.2, a probabilidade de espalhamento, dada pela Regra de Ouro de Fermi, e levando em conta a conservação de energia fica (vide Apêndice C):

$$P_{ph} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_s) | n' \rangle \cdot \langle n' | H_{e-ion} | n \rangle \cdot \langle n | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_n - E_i)]} \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \omega_s)$$

Para levar em conta todos os diagramas, temos que primeiro somá-los e então elevar ao quadrado. Desta forma temos:

$$\begin{aligned} P_{ph} = & \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_s) | n' \rangle \cdot \langle n' | H_{e-ion} | n \rangle \cdot \langle n | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_n - E_i)]} + \right. \\ & + \frac{\langle i | H_{e-ion} | n' \rangle \cdot \langle n' | H_{eR}(\omega_s) | n \rangle \cdot \langle n | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - (E_n - E_i)]} + \\ & + \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_i) | n' \rangle \cdot \langle n' | H_{e-ion} | n \rangle \cdot \langle n | H_{eR}(\omega_s) | i \rangle}{[\hbar\omega_s - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_s - \hbar\omega_0 - (E_n - E_i)]} + \\ & + \frac{\langle i | H_{e-ion} | n' \rangle \cdot \langle n' | H_{eR}(\omega_i) | n \rangle \cdot \langle n | H_{eR}(\omega_s) | i \rangle}{[-\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] [-\hbar\omega_s - \hbar\omega_i - (E_n - E_i)]} + \\ & + \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_s) | n' \rangle \cdot \langle n' | H_{eR}(\omega_i) | n \rangle \cdot \langle n | H_{e-ion} | i \rangle}{[-\hbar\omega_0 - (E_n - E_i)] [-\hbar\omega_0 + \hbar\omega_i - (E_n - E_i)]} + \\ & \left. + \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_i) | n' \rangle \cdot \langle n' | H_{eR}(\omega_s) | n \rangle \cdot \langle n | H_{e-ion} | i \rangle}{[-\hbar\omega_0 - (E_n - E_i)] [-\hbar\omega_0 - \hbar\omega_s - (E_n - E_i)]} \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s). \end{aligned}$$

Apenas a título de informação pois esse trabalho não trata desse tipo de material, vemos que, substituindo alguns valores típicos próprios de semicondutores na expressão dada (por exemplo), para parâmetros da expressão acima, Loudon [26] estimou a eficiência Raman como em torno de $10^{-6} - 10^{-7}$ [sterad cm^{-1}].

Apesar da generalidade, esta equação não é muito viável para o cálculo da eficiência Raman absoluta, devido ao grande número de parâmetros desconhecidos, tais como elementos de interação elétron-fônon. Entretanto, ela é muito interessante e útil para entender o processo de ressonância.

2.3.6. Raman Polarizado –

O Raman Polarizado, feito somente em monocristais, leva em conta o aspecto da orientação dos cristais. Desse modo, se a luz incide num cristal ao longo do eixo z com radiação plano-polarizada para a qual $E_x \neq 0, E_y = E_z = 0$, e observamos o espalhamento Raman, que está polarizado com o vetor campo elétrico perpendicular ao eixo x e no plano zx, e é devolvido em um pequeno ângulo sólido $d\Omega$ em torno do eixo x, então a potência espalhada associada com a j-ésima vibração é proporcional a:

$$\left[P_{z0}^{(1)} \right]^2 \quad (2.13)$$

onde a notação $(\omega_i \pm \omega_j)$ foi omitida por conveniência. Pode ser visto das componentes do tensor polarizabilidade, tiradas dos termos da equação (2.6) que:

$$\left[P_{z0}^{(1)} \right]^2 \propto (\alpha'_{zx})_j^2 E_{x0}^2 \quad (2.14)$$

De modo análogo, se o espalhamento polarizado com o vetor campo elétrico perpendicular ao eixo x e no plano yx é observado, então a potência espalhada

$\left[P_{y0}^{(1)} \right]^2$ será:

$$\left[P_{y0}^{(1)} \right]^2 \propto (\alpha'_{yx})_j^2 E_{x0}^2 \quad (2.15)$$

Portanto, as magnitudes relativas, mas não os sinais, de $(\alpha'_{zx})_j$ e $(\alpha'_{yx})_j$ podem ser determinadas.

As observações acima podem ser expressas na notação de Porto [27], que descreve dados de polarização para cristais simples. Tal notação é composta de quatro símbolos (que podem ser os eixos x, y e z ou outros eixos escolhidos adequadamente) que definem: o primeiro, a direção de propagação da excitação, o segundo e o terceiro, entre parênteses, as direções de polarização das radiações incidente e espalhada, respectivamente, e o último, a direção de observação da radiação espalhada. Portanto, identificam o elemento particular do Tensor Raman responsável pelo espalhamento. Desse modo, as vibrações relevantes da expressão (2.14) e (2.15) podem ser dadas respectivamente por:

$$z(xz)x \quad (2.16)$$

$$z(xy)x \quad (2.17)$$

A luz espalhada é analisada a um ângulo de 90° (geometria noventa graus) ou 180° (geometria backscattering) em relação ao feixe de luz incidente conforme a Figura 2.1-2 apresentada a seguir. Portanto, uma escolha adequada dos eixos cristalinos, com relação aos eixos do laboratório, permite separar a representação irreduzível à qual o modo observado pertence [24] e [28].

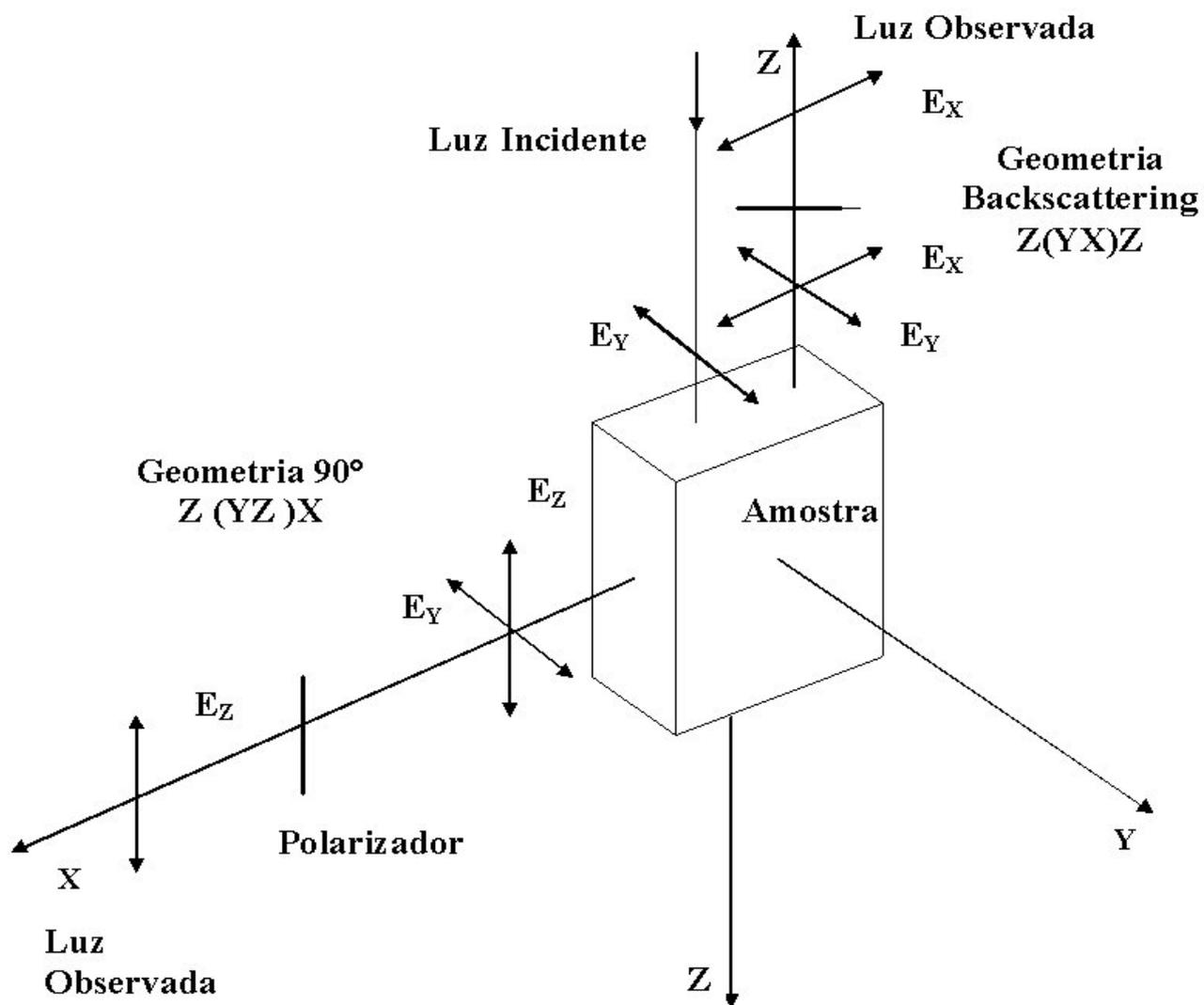


Figura 2.1 - 2 Representação esquemática para as direções e polarizações, das radiações Incidente e espalhada numa amostra.

3- Aparato Experimental –

3.1 Introdução –

A microscopia Raman, como técnica de análise local, apresentando resolução da ordem de micrômetros constitui-se em uma excelente ferramenta para estudo de modos vibracionais. Faremos aqui uma exposição do aparato experimental utilizado em um experimento de Espalhamento Raman, que pode ser dividido basicamente em:

3.2 FONTE –

Historicamente a primeira fonte de luz, de que se tem registro, utilizada como radiação de excitação para obter espectros Raman foi um feixe de luz solar filtrado e focalizado, utilizado originalmente por Raman & Krishnan em 1928, quando da descoberta deste efeito.

Até 1950, utilizava-se a radiação em 435,8nm de arcos de mercúrio, que tinha a limitação de não poder ser utilizada quando se desejava estudar substâncias coloridas que absorvessem intensamente essa radiação ou fossem fotossensíveis.

Outras fontes de radiação foram tentadas, mas a única que obteve sucesso, permitindo seu uso rotineiro, foi a fonte desenvolvida pelo Laboratório de Espectroscopia Molecular da Universidade de São Paulo, por Stammreich e colaboradores [11]. Essa fonte utilizava descarga de hélio, numa lâmpada em forma helicoidal envolvendo o tubo com a amostra em estudo. As radiações utilizadas, 587,6nm; 667,8nm e 706,5nm permitiam o estudo de substâncias

coloridas e fotossensíveis. Paralelamente, foi introduzido o uso de redes de difração nos espectrômetros Raman permitindo melhor resolução.

Em 1962, o brasileiro S.P.S.Porto & D.L.Wood introduziram a radiação de laser como fonte de excitação na espectroscopia Raman, tendo usado um laser pulsado de rubi. Em 1963, Kogelnik & Porto, foram os primeiros a utilizar laser contínuo de He-Ne, de comprimento de onda $\lambda=632,8\text{nm}$. No final da década de 1960, o desenvolvimento dos lasers de Ar^+ e de Kr^+ , associados a espectrômetros comerciais, como duplo e triplo monocromador, tornaram obsoletos os equipamentos anteriores [11].

Neste trabalho, para as medidas dos espectros Raman de baixa temperatura a fonte de radiação empregada foi um laser de argônio, da marca Coherent modelo INNOVA 70 Spectrum. Este laser é constituído unicamente de íons de argônio. Para as medidas dos espectros de alta temperatura e alta pressão a fonte de radiação empregada foi um laser da marca Coherent modelo INNOVA 70C Spectrum. Este laser possui uma combinação de íons de argônio e íons de criptônio, disponibilizando algumas linhas com comprimento de onda variando desde 350,7nm até 800nm.

Sistemas Dispersivos –

Para as medidas dos espectros de altas temperaturas e alta pressão deste trabalho, o sistema dispersivo utilizado foi um conjunto Jobin-Yvon T64000 e para as medidas dos espectros de baixa temperatura o sistema dispersivo utilizado foi um conjunto U1000. A representação geral do aparato experimental está representada na Figura 3.1-1, a seguir:

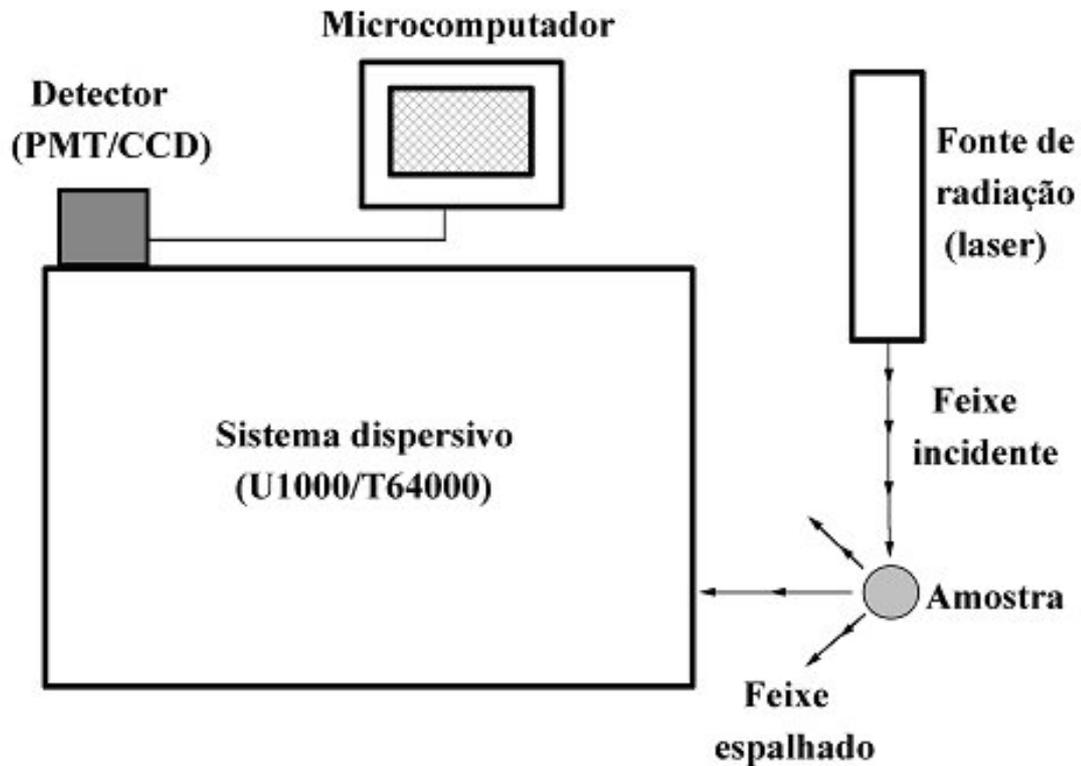


Figura 3.1- 1 Representação do conjunto Experimental representado em Espectroscopia Raman.

Detectores –

Devido à baixa intensidade da luz espalhada por efeito Raman, faz-se necessário o uso de detectores de alta resolução (sensibilidade) acoplados a sistemas amplificadores de sinal. Há dois tipos de detectores com estas características e finalidades, os quais são:

3.4.1- A válvula fotomultiplicadora, que converte fótons em sinal elétrico, e pode ser usada em praticamente toda a região do visível, e uma parte do ultravioleta. Para espalhamentos pouco intensos onde há a necessidade de que um grande número de aquisições seja feito, o espectro final de cada região pode demorar

muito. Por este motivo, tal sistema é mais adequado ao estudo de sistemas estáticos, onde não há mudanças de grande importância no decorrer do tempo dos estudos estruturais. Para o sistema dispersivo U1000, o detector usado é a célula fotomultiplicadora.

3.4.2- O dispositivo de carga acoplada ou CCD (Charge Coupled Device), que é formado por uma matriz de diodos de Silício. Para o sistema T64000, o detector é do tipo CCD.

3.5 Acessórios –

3.5.1- Criostato -

O refrigerador usado, para medidas de baixa temperatura é da marca Janis modelo CCS-150 com sistema fechado de refrigeração. Este sistema opera em uma faixa de temperatura de 10K a 325K, desde que as amostras estejam dentro de uma câmara, submetida a uma pressão de, no mínimo, $1,0 \times 10^{-4}$ torr.

3.5.2- Célula de Alta Pressão de Bigorna de Diamante –

A célula de alta pressão é um engenhoso dispositivo que torna possível reproduzir a pressão existente na região próxima do centro da Terra, simplesmente através do girar de um parafuso com os dedos. A difusão desta aplicação tem revolucionado o estudo de transição de fase a altas pressões.

O mecanismo de pressão (ou impulso) da célula de bigorna-diamante desenvolvido na Agência Nacional de Normalização dos Estados Unidos é um dispositivo simples, controlado manualmente, construído com aço temperado. A máquina mostrada na Figura 3.1-2 a seguir é uma versão ligeiramente modificada do aparato desenvolvido no Laboratório de Geofísica do Instituto Carnegie de

Washington, tem aproximadamente 20cm de comprimento e massa de aproximadamente 3Kg. A princípio, sua operação é similar a de um aparelho de quebra nozes. A pressão é gerada pelo giro manual do parafuso de pressão em sentido horário. A pressão é então transmitida pelo braço de alavanca para o pistão móvel, que está localizado na parte de cima. Um diamante está fixo sobre a superfície lisa horizontal do meio cilindro, sendo a ponta do diamante uma base plana (lapidada). A face plana deste diamante, que é o diamante inferior mostrado na Figura 3.1-3, (que representa a ampliação do detalhe dos diamantes), é empurrada de encontro à face plana do diamante superior para gerar pressão na célula de alta pressão. O diamante superior está também montado sobre um balancim em forma de meio cilindro, formando um ângulo reto com o meio cilindro inferior; o alinhamento paralelo das faces dos dois diamantes é então garantido pela inclinação dos dois meio cilindros até que as franjas da interferência óptica formadas pelas duas faces reduzam-se uniformemente para o molde cinza. A célula é simplesmente um pequeno furo perfurado numa chapa de aço e montada entre as duas faces. Uma amostra do material a ser estudado (~50 microns), um pequeno pedaço de rubi (~20 microns) para calibração da pressão e uma gota de fluido para transmitir a pressão uniformemente em todas as direções são colocados dentro da célula. Quando a pressão é aplicada, o aço extruda em torno das faces do diamante, e assim serve como uma gaxeta para o confinamento de material na célula. A pilha de arruelas de pressão de Belleville age como uma mola para o carregamento do parafuso de pressão. Cada arruela de pressão tem uma arruela ordinária com saliências ao longo de seu eixo central perpendicular, e as arruelas de pressão podem ser empilhadas de modo que as protuberâncias possam ser forçadas no mesmo sentido ou em sentidos opostos ao longo do

parafuso. Rearranjando-se as arruelas de pressão a rigidez da mola pode ser mudada, e assim a pressão para cada volta do parafuso pode ser variada. A máquina mostrada tem geralmente uma pressão de $1,7 \times 10^6$ atm. A célula usada neste trabalho foi uma Diacell B-05 - Diacell Lever DAC – Maxi, Lever Arm Driven Optical Cell do easyLab Technologies Ltd.

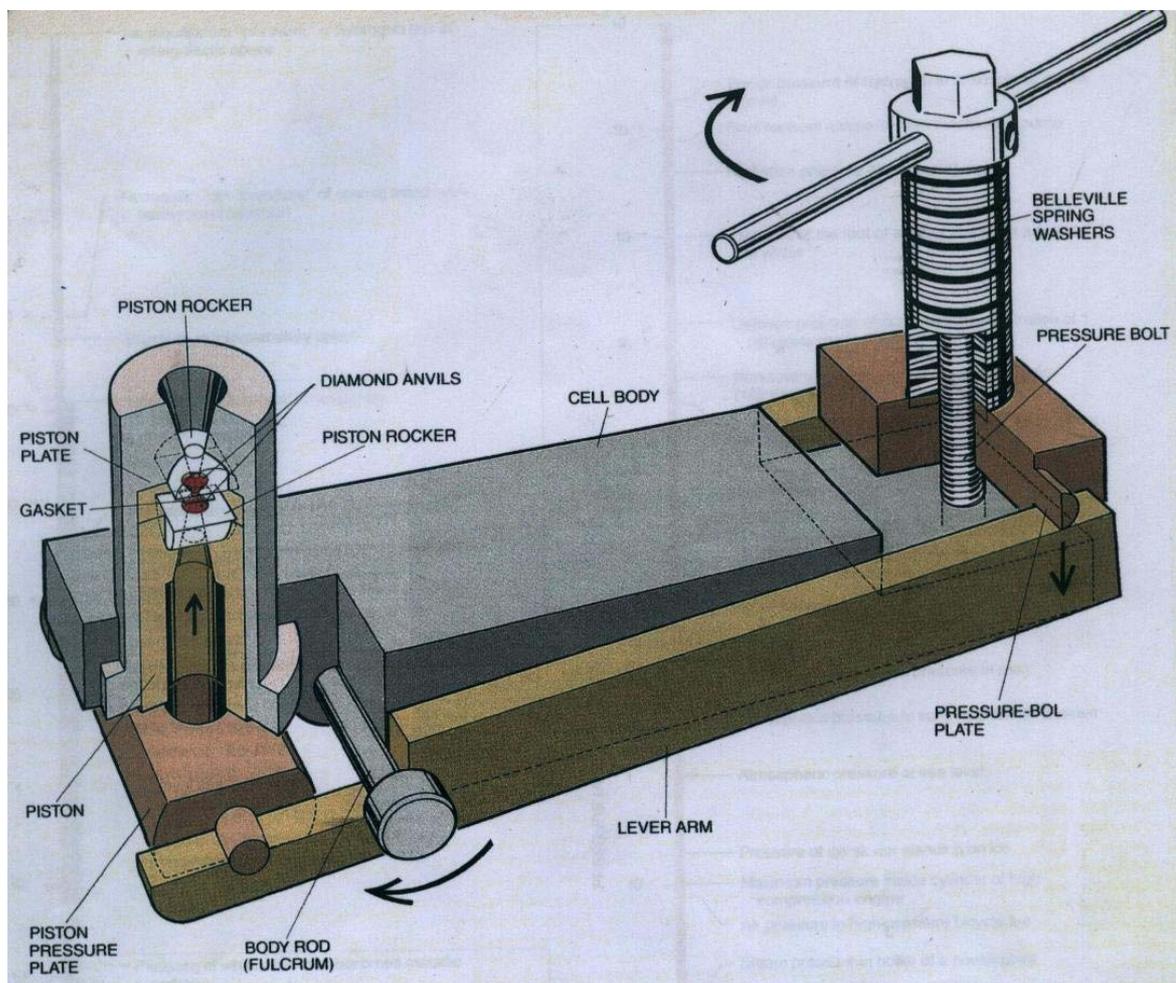


Figura 3.1- 2 A Célula de Bigorna de Diamante (DAC) de Alta Pressão

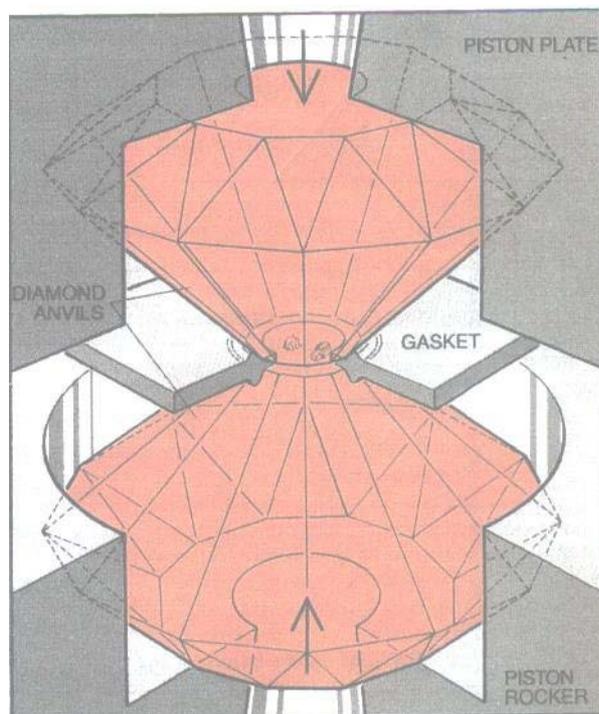


Figura 3.1- 3 Detalhe da Célula de Alta Pressão (DAC).

3.5.2.1. A TRANSPARÊNCIA DO DIAMANTE –

Dentro desta engenhosidade acima referida de todo o conjunto da Célula de Diamante-Bigorna está uma característica muito importante relacionada especificamente à bigorna de diamante, que dá nome à célula propriamente dita: a transparência do diamante. Através dela permite-se que ótimas medidas sejam feitas sobre as propriedades da amostra de um material confinado em altas pressões na célula da bigorna-diamante. O instrumento experimental composto apresentado no diagrama esquemático da Figura 3.1- 3 ilustra algumas das medidas que podem ser realizadas. A pressão é determinada focalizando o feixe

do laser em um rubi na célula, e desse modo fazendo com que o rubi apresente fluorescência (vermelho). Um espectrômetro mede a mudança no comprimento de onda da fluorescência do rubi com a pressão, e o deslocamento do pico dá a pressão na célula. A variação da pressão em função do pico R_2 da fluorescência do rubi é dada aproximadamente por $7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

3.5.3. Microscópio –

O sistema T64000, quando está ajustado para funcionamento no modo Micro-Raman, possui um microscópio de estágio mecânico acoplado com objetivas de 10X, 50X, 100X convencional, sendo a objetiva de 50X de longa distância de trabalho (11mm).

3.5.4- Estágio Quente -

Um estágio quente da marca Linkan Scientific Instruments LTD modelo TS 1500, foi utilizado juntamente com o microscópio com objetiva de 50X. Este estágio possui um circuito externo de refrigeração de água e ar (N_2 , Ar_2 , etc.), e uma janela de quartzo, possibilitando a realização de experimentos em temperaturas até a faixa de 1300°C .

3.5.5- U1000-

O sistema U1000, na Figura 3.1-4, é composto por um monocromador duplo com redes de difração de 1800 linhas/ mm, adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda de 430 à 870 nm. A detecção é feita por uma

fotomultiplicadora de GaAs, acoplada a um sistema convencional para contagem de fóton conectado a um microcomputador, onde são realizados a coleta, armazenamento e tratamento dos dados.

3.5.6- T64000-

O sistema T64000, na Figura 3.1-4, é composto por um monocromador triplo com redes de difração de 1800 linhas/mm, adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda de 400 à 950nm. Um sistema CCD (Charge Coupled Device) resfriado a N₂ (nitrogênio líquido) é usado como detector, acoplado a um microcomputador onde são feitos a coleta, armazenamento e tratamento de dados.

O sistema T64000 pode operar em dois modos diferentes: o modo Macro – Raman e o modo Micro-Raman. No modo micro-Raman, temos um microscópio Olympus acoplado à sua entrada.

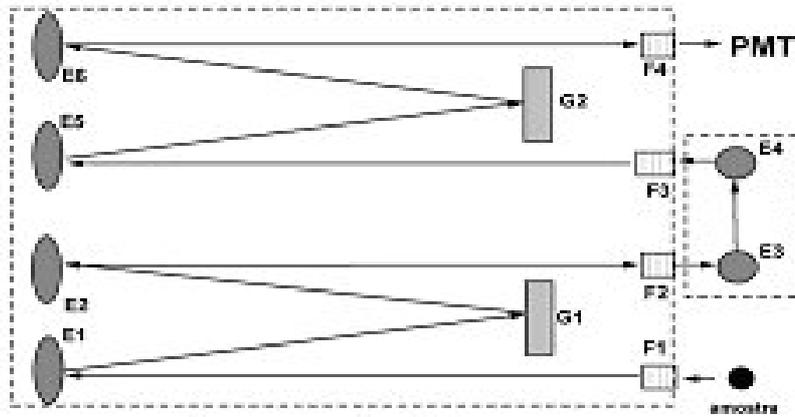
Podemos considerar que basicamente, o módulo dispersivo é constituído por um duplo monocromador subtrativo, o pré-monocromador, semelhante ao do sistema U1000, anteriormente descrito e um espectrógrafo. Este sistema pode operar em duas configurações possíveis, quais sejam: aditiva e subtrativa.

Na configuração aditiva, mostrada esquematicamente na Figura 3.1-5, cada monocromador é utilizado como dispersor. Neste caso, a radiação espalhada pela amostra entra no primeiro monocromador através da fenda de entrada F1, é dispersa pela rede R1 onde se define a banda passante, entre λ_1 e λ_2 . Após passar pela caixa aditiva, esta radiação entra no segundo monocromador pela fenda F3 e é novamente dispersada pela rede R2, entrando no terceiro

monocromador pela fenda F2/3. No terceiro monocromador a radiação é difratada pela última vez e é detectada pela CCD.

Na configuração subtrativa, mostrada na Figura 3.1-5, o pré-monocromador atua como filtro da radiação, definindo a banda passante. A radiação espalhada pela amostra entra no seu primeiro monocromador através da fenda F1 e é difratada pela rede R1. A fenda de entrada do segundo monocromador, F1/2, seleciona a banda passante, entre λ_1 e λ_2 . A rede R2 no segundo monocromador recombina toda a radiação difratada no primeiro monocromador. Esta radiação é direcionada à fenda de entrada do terceiro estágio, onde é então difratada pela rede R3 e recolhida pelo detector.

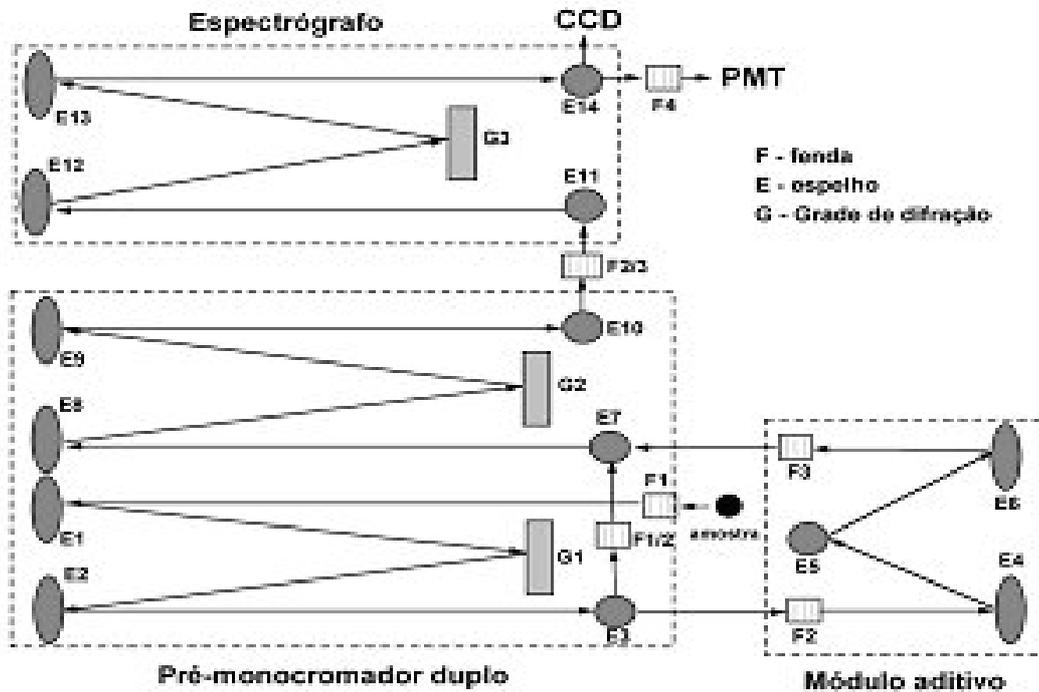
U1000



Monocromador duplo

F - fenda
E - espelho
G - Grade de difração

T64000



Pré-monocromador duplo

Módulo aditivo

F - fenda
E - espelho
G - Grade de difração

Figura 3.1- 4 Diagramas mostrando o caminho percorrido pela luz dentro dos sistemas dispersivos dos conjuntos U1000 e T64000.

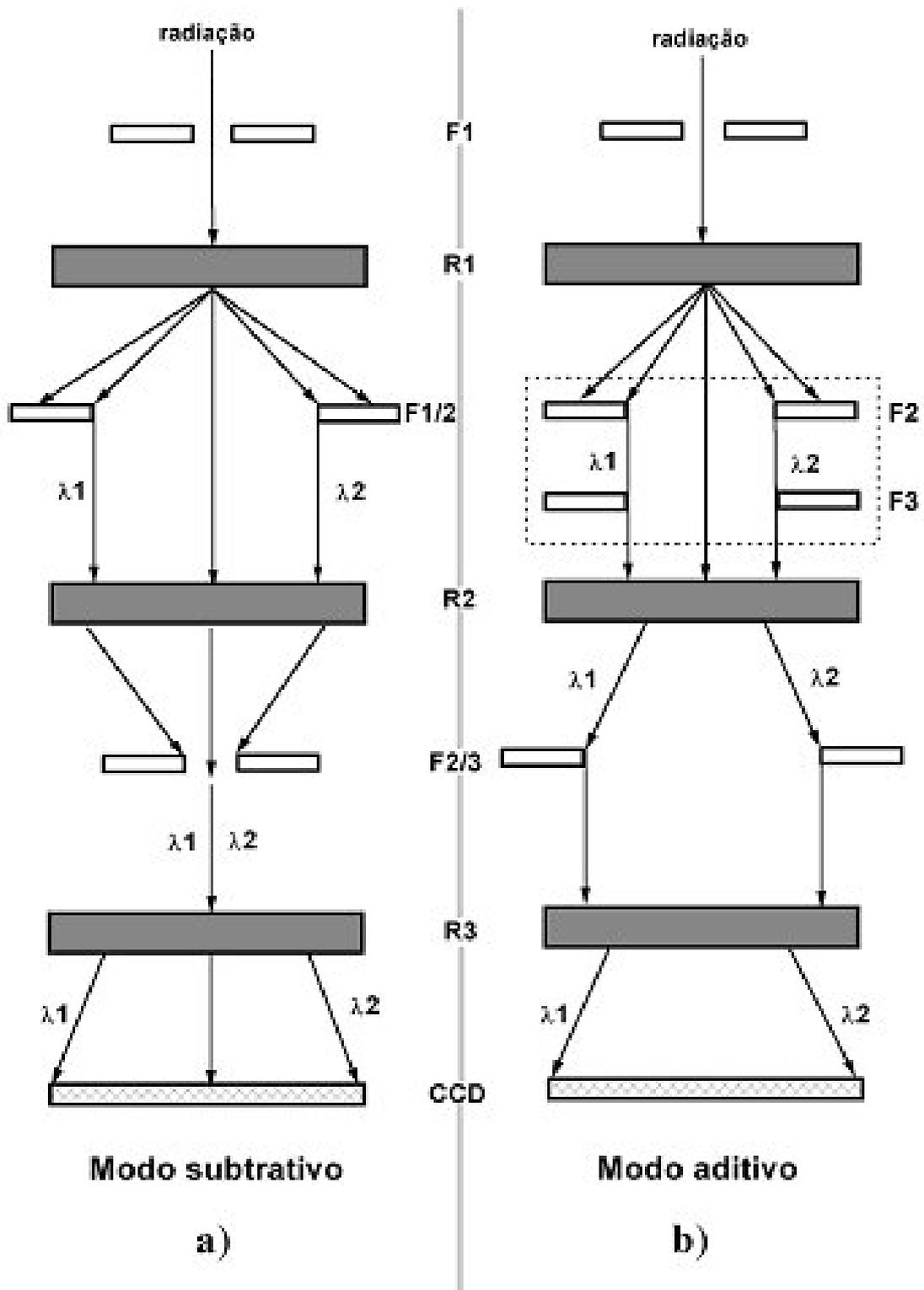


Figura 3.1- 5 Configurações dos modos de operação aditivo e subtrativo do espectrômetro T64000.

4- A CERÂMICA de PbTiO_3

4.1. Introdução Histórica –

Materiais que apresentam a propriedade de atrair pequenas partículas quando aquecidos há muito tempo despertam a atenção e o interesse de pesquisadores para serem estudados. Tal fenômeno é chamado piroeletricidade. Nas tentativas de descrever e caracterizar a piroeletricidade, ocorridas em experimentos feitos nos séculos XVIII e XIX, descobriu-se a piezoeletricidade que, em 1880, pelo casal Curie (Marie Curie e Pierre Curie) foi definida como a produção de polarização elétrica devido à aplicação de um estresse em alguns materiais [29].

Na ferroeletricidade os momentos de dipolo elétrico sofrem reorientação pela aplicação de um campo elétrico externo e, no início dos estudos desses materiais piroelétricos, não se fazia a associação com esta propriedade. Mas, em 1920, Valasek descobriu que a polarização do sal de Rochelle (sal de potássio e sódio, que foi preparado primeiramente por Seignette, por volta de 1665 na cidade de Rochelle, na França) podia ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Ele demonstrou, através de experimentos, a grande semelhança entre as naturezas das propriedades ferroelétricas e ferromagnética, no sentido que, apresenta uma histerese na curva do campo elétrico versus polarização, apresentam temperatura de Curie (T_c) e respostas dielétrica e piroelétrica grandes na região ferroelétrica, ou próximo da mesma. Nestes estudos, Valasek usou o “ponto de Curie” para referir-se ao início da ordenação polar do sal de Rochelle. O

comportamento dielétrico associado com a referida ferroeletricidade foi chamado inicialmente, eletricidade de Seignette e, somente a partir de meados de 1940 é que passou a usar-se o termo “ferroeletricidade”, até hoje adotado [30].

Em 1943, ao estudarem o BaTiO_3 , os pesquisadores Ogawa no Japão, Wainer e Solomon nos Estados Unidos e, Wul e Goldman na Rússia, independentemente descobriram que este material apresentava um comportamento anormal em suas propriedades dielétricas, que mais tarde, por von Hippel, Wul e Goldman foi confirmado ser a ferroeletricidade. Desde então, tem aumentado muito o número de materiais classificados como ferroelétricos. Do mesmo modo, tem aumentado, não só o interesse por essa classe de materiais, dadas as suas propriedades e ampla gama de aplicações tecnológicas, como também o número de técnicas de análise, e o desenvolvimento de teorias fenomenológicas na Física do Estado Sólido [31].

4.2. CERÂMICAS FERROELÉTRICAS –

4.2.1. DEFINIÇÃO DE CERÂMICAS

Cerâmicas são definidas como compostos sólidos inorgânicos não-metálicos, processados ou consolidados em altas temperaturas [32]. As cerâmicas podem ser divididas em duas categorias: convencionais e avançadas.

As cerâmicas convencionais são produzidas por simples calcinação de suas matérias primas, processadas convencionalmente e têm sido utilizadas há milhares de anos em aplicações não tecnológicas, como por exemplo: telhas, tijolos, louças, etc.

Cerâmicas avançadas são relativamente recentes (fins do século XIX e começo do XX) e diferem das convencionais pela sua preparação especial, que lhes confere um alto valor agregado. São chamadas de cerâmicas avançadas aquelas constituídas de pós de alta pureza, obtidos e/ou conformados sob condições especiais e que possuem propriedades únicas ou notáveis. Os materiais mais utilizados em sua fabricação são óxidos, carbetos e nitretos.

4.2.2. Definição de Ferroeletricidade –

De acordo com a simetria do cristal em relação a um determinado ponto, podemos classificar os cristais em 32 grupos pontuais, dos quais 11 possuem centro de simetria e 21 são piezoelétricos, ou seja, exibem polaridade elétrica quando submetidos a um estresse mecânico. Metade desse grupo apresenta um único eixo polar. Por esse motivo, esses cristais são chamados polares, pois apresentam polarização espontânea (ou momento de dipolo por unidade de volume). Essa polarização espontânea, em geral, apresenta uma dependência com a temperatura que pode ser observada através do fluxo de carga para e na superfície e, a conseqüente variação de temperatura. Esses 10 grupos pontuais (ou polares) são chamados piroelétricos.

Um cristal é dito ser ferroelétrico quando apresenta numa determinada faixa de temperatura uma polarização espontânea (P_S), ou seja, possui polarização mesmo na ausência de um campo elétrico externo, e esta polarização pode ser revertida, ou ao menos reorientada, pela aplicação de um campo elétrico externo, como mostra a Figura 4.1-1 e de acordo com as referências [29], [33] e [34].

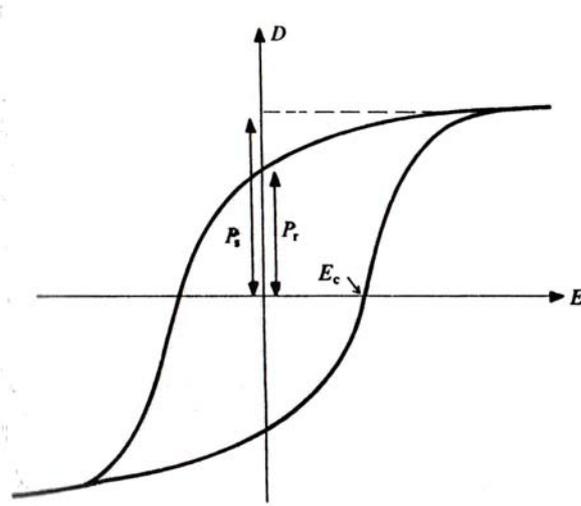


Figura 4.1- 1 Curva de Histerese Ferroelétrica.

Cada um dos termos indicados na Figura 4.1- 1 logo acima, significa:

- P_S → é a polarização de saturação do material;
- P_R → é a polarização remanescente, que permanece mesmo após a retirada do campo elétrico externo;
- E_C → é o campo elétrico coercitivo necessário para anular a polarização.

A reversão da polarização pode ser afetada também por fatores como: a perfeição do cristal, a condutividade elétrica, a temperatura e a pressão.

Para um ferroelétrico típico, sua polarização espontânea diminui com o aumento da temperatura no sentido da região da temperatura de Curie. Temperatura de Curie é o valor no qual ocorre a transição ferroelétrica-paraelétrica. A transição ferroelétrica-paraelétrica geralmente está associada à instabilidade de um modo que chamamos “mole” (que é um modo de baixa frequência chamado “soft mode”) na dinâmica da rede, no centro da zona de Brillouin conforme as referências [29],[30],[31] e [35].

4.2.3. Estrutura das Cerâmicas –

A estrutura do PT é do tipo perovskita, de fórmula geral ABO_3 , sendo entre os materiais ferroelétricos, uma das mais importantes, sobretudo por suas aplicações tecnológicas. O termo perovskita foi inicialmente usado para referir-se ao CT ($CaTiO_3$). A estrutura típica pode ser descrita como uma cela unitária cúbica de face centrada onde o íon maior $A=Pb^{2+}$, que também pode ser monovalente está nos vértices, o íon menor $B=Ti^{4+}$, podendo também ser hexavalente localiza-se no centro da cela e os do O (=oxigênio) estão nos centros das faces, conforme Figura 4.1-2.

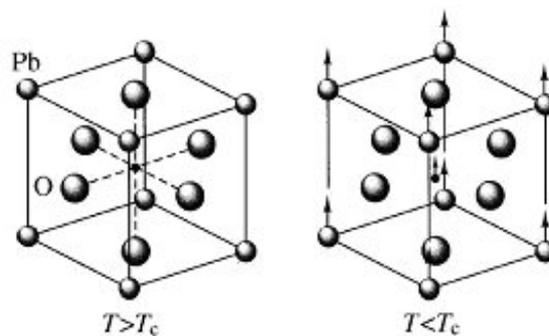


Figura 4.1- 2 Estrutura cristalina do $PbTiO_3$ na fase cúbica de alta temperatura ($T > T_c$) e na fase tetragonal de baixa temperatura ($T < T_c$), com os devidos deslocamentos.

O PT foi descoberto ser ferroelétrico em 1950. A partir de $800^{\circ}C$, a mistura de PbO com TiO_2 gera o $PbTiO_3$ com proporções de normalmente 50% para cada

um dos óxidos, com a temperatura de calcinação em 850°C e a de sinterização situa-se entre 1200°C e 1300°C .

A preparação de corpos cerâmicos de PT é também dificultada pelo fato do PbO ser volátil a partir de 1000°C , por ser muito poroso e devido a alta deformação surgida na transição durante o resfriamento, e que ocorre exatamente em $T_c=490^{\circ}\text{C}$, onde o material sofre a transição ferroelétrica-paraelétrica passando de cúbica para tetragonal (onde $c/a=1,064$). Nesta transição ocorre uma mudança, que pode ser observada na Figura 4.1-2, logo acima, devido às diferenças entre as estruturas cúbica e tetragonal, que induz uma forte tensão interna causando nas cerâmicas do PT uma certa fragilidade e podendo até mesmo apresentar rupturas na estrutura do cristal [33], [36]. A fragilidade das cerâmicas de PT tem sido contornada com adição de impurezas (ou dopantes) ou combinações de compostos em forma sólida [37]. Esses dopantes são íons isovalentes (Ca^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , etc) ou íons heterovalentes (Sm^{+3} , Er^{+3} , Gd^{+3} , Y^{+3} , etc) nos sítios de Pb^{+2} , o que tem reduzido a anisotropia da rede [38] resultando em amostras mais densas e sólidas e de grande resistência. Uma outra dificuldade das cerâmicas de PT é a resistividade com valores no intervalo de $10^7\Omega\cdot\text{m}$ a $10^8\Omega\cdot\text{m}$) que é considerada baixa. Isto deve-se à presença de vacâncias causadas pela substituição de íons heterovalentes ou por perda de óxido de chumbo durante a sinterização [38]. Durante a sinterização ocorre a volatilização do PbO , e dependendo das diversas variáveis de síntese, essa volatilização pode chegar a cerca de 1,1% do seu peso total a cada hora que permanece na temperatura de sinterização.

4.2.4. Método de Preparação e Característica das Amostras de Titanato de Chumbo modificado por Samário –

4.2.4.1. Introdução –

Tradicionalmente, o PbTiO_3 é obtido pelo método convencional de mistura de óxidos. Neste método, os óxidos misturados nas devidas proporções, já referidos, são submetidos a tratamentos térmicos com temperaturas da ordem de 1200°C , condição em que a fase cúbica paraelétrica é formada. A fase tetragonal ferroelétrica é alcançada após o resfriamento para temperaturas inferiores a 490°C . Este procedimento garante a formação da fase ferroelétrica, porém resulta num material mecanicamente frágil. Métodos em que se utilizam rotas químicas constituem uma alternativa a esta dificuldade. Estes métodos possibilitam a sinterização de materiais cerâmicos como o titanato de chumbo diretamente em sua fase tetragonal de baixa temperatura, partindo em geral de soluções químicas. Um desses métodos é o que foi utilizado na preparação das amostras deste trabalho chamado método dos precursores poliméricos (M.P.P) ou método de Pechini, proposto por M.P.Pechini em sua patente no ano de 1967 [39]. Uma das grandes vantagens deste método está no fato da redução da mobilidade dos cátions metálicos, que acabam por serem distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. Tal imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida possibilita a redução da segregação dos metais, particularmente durante o processo de decomposição do polímero a altas temperaturas.

As amostras cerâmicas utilizadas nesse estudo foram preparadas pelo M.P.P, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) por Elaine Cristina Paris em seu trabalho de doutorado em que estudou a influência

do samário e do érbio nas cerâmicas de PT, e hoje trabalha como pesquisadora do LIEC/DQ/UFSCar.

Para este estudo foram preparadas amostras de PbTiO_3 policristalinas em forma de pó pastilhado puro e dopado com concentrações de 4%, 8% e 10% em mol de Samário, sinterizadas a temperatura de 600°C , por 2 h e mais 8 h. O dopante Samário ocupa o sítio dos modificadores de rede, para as quantidades referidas, de forma a manter a estrutura perovskita do cristal responsável pelo forte comportamento ferroelétrico.

4.2.4.2. O Método de Pechini-

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini é baseado na quelação ou complexação de cátions por um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico. O processo de quelação ocorre quando os sais e o ácido cítrico são misturados em solução aquosa (Figura 4.1-3(a)). A esta solução é adicionado um glicol, como etilenoglicol e a mesma é aquecida entre 90°C a 100°C , para que ocorra a eliminação da água. A polimerização ocorre em aproximadamente 100°C , por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e etilenoglicol (Figura 4.1-3(b)). Com isto, obtém-se um poliéster com íons metálicos homoganeamente distribuídos.

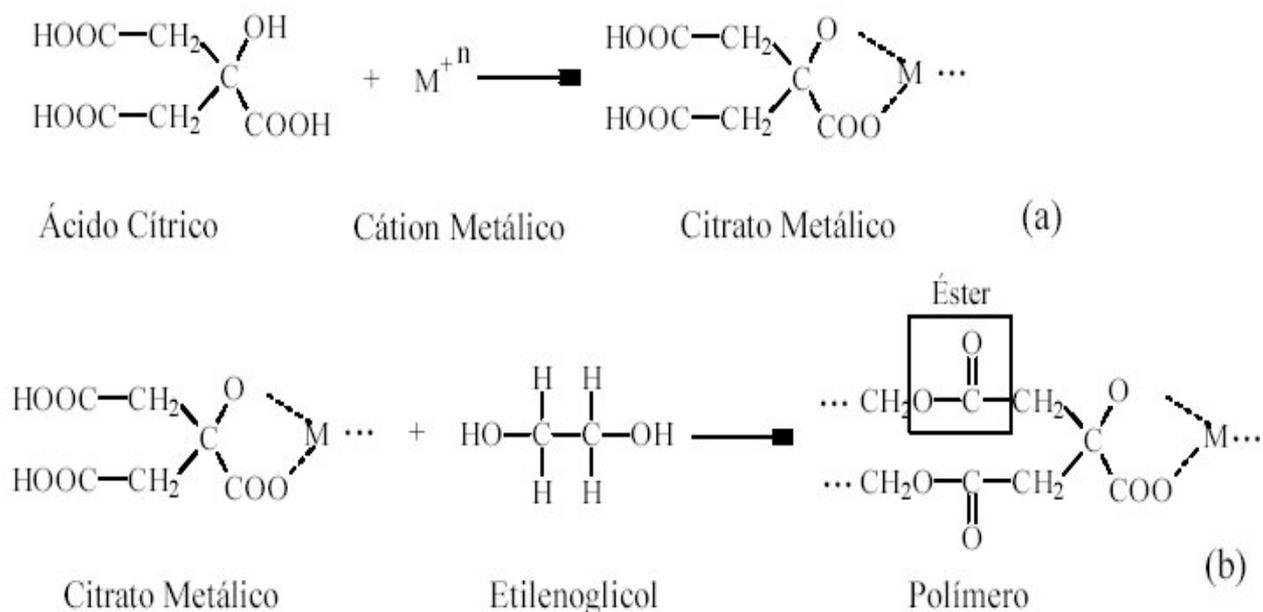


Figura 4.1- 3 Reações envolvidas no Método dos Precursores Poliméricos [40].

Após este estágio, o poliéster é tratado termicamente a temperaturas entre 300°C e 400°C, para que ocorra sua pirólise, com a conseqüente eliminação de material orgânico e água. Durante esta etapa, pode ocorrer a formação de uma fase intermediária de um carbonato misto, que é dependente dos íons metálicos presentes no poliéster [41], [42]. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos posteriores, com temperaturas que variam dependendo dos íons metálicos presentes, para a eliminação do material orgânico residual e tornando possível então, a obtenção do óxido metálico desejado. Uma representação esquemática das etapas de processamento, envolvidas no método dos precursores poliméricos para obtenção de um óxido com estrutura tipo perovskita está ilustrada na Figura 4.1-4 [43].

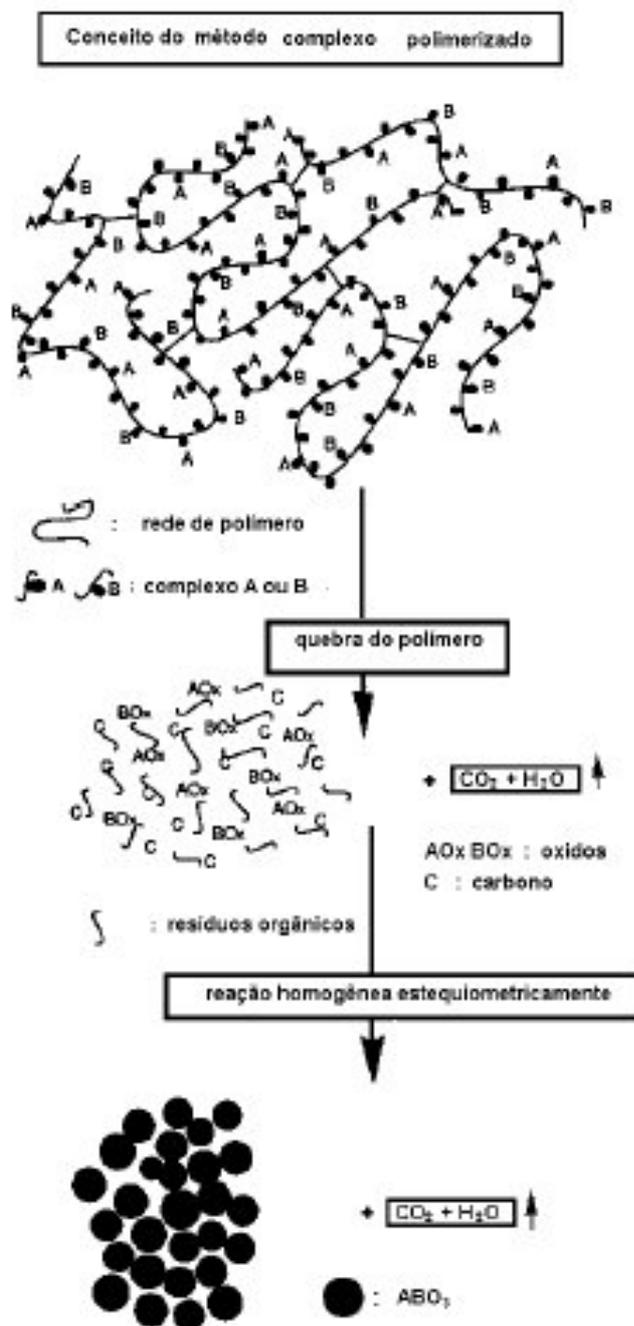


Figura 4.1- 4 Representação esquemática da obtenção de um óxido metálico, utilizando-se o método dos precursores poliméricos [44].

Uma característica importante do método dos precursores poliméricos é o efeito de memória química apresentado pelo Ti^{4+} , verificado na referência [45], utilizando estudos de RMN [46] C e cálculos de mecânica quântica para o CaTiO_3 . O autor verificou que na etapa de quelação do Ti^{4+} pelo ácido cítrico (Figura 4.1-

3(a)), o titânio apresenta-se hexacoordenado (TiO_6) por duas moléculas de ácido cítrico, apresentando uma estrutura tetragonal distorcida, como pode ser observado pela Figura 4.1-5. Este número de coordenação é constante durante todo o processo de formação da rede cristalina. Pode-se observar na Figura 4.1-5, que existem quatro oxigênios mais próximos ao titânio (plano equatorial), formando ligações mais fortes e dois oxigênios que interagem mais fracamente com o titânio (axiais). Este fato mostra que o método dos precursores poliméricos, além de conduzir a uma distribuição homogênea dos cátions metálicos, já possui uma memória química no citrato de titânio, correspondente ao número de coordenação deste cátion na estrutura do PbTiO_3 , que é o óxido de interesse neste trabalho.

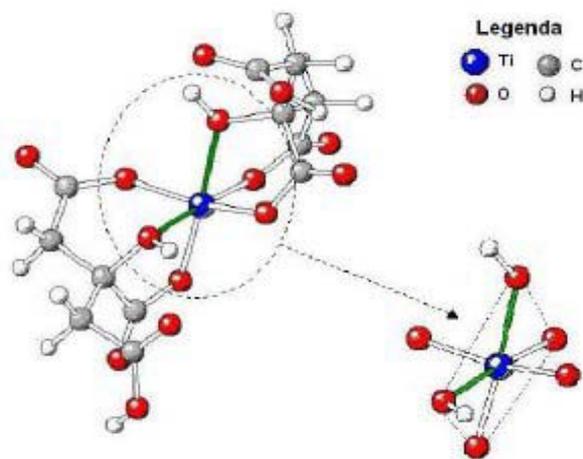


Figura 4.1- 5 Representação esquemática da quelação do íon Ti^{4+} hexacoordenado por duas moléculas de ácido cítrico [45].

5- A TRANSIÇÃO DE FASE FERROELÉTRICA –PARAELÉTRICA E O “SOFT MODE”

5.1. TRANSIÇÃO DE FASE –

Chamamos “fase” de um sistema, a uma porção deste com configuração estrutural e composição características e possível de ser reproduzida. Uma transição de fase sólido-sólido é um processo que relaciona diferentes estruturas que são partes de um sistema [47].

As mudanças na estrutura de um cristal decorrentes da transição de fase estão diretamente relacionadas com as alterações de um parâmetro de ordem, que é definido como a quantidade física característica que usamos para descrever a transição de fase [48].

A Temperatura de Curie T_C , também chamada temperatura crítica, é o valor onde se observa a transição entre as fases paraelétrica-ferroelétrica, para cerâmicas ferroelétricas. Essa transição está associada à mudança da estrutura cristalina do material.

As transições de fase subdividem-se em:

→1ª ordem – Onde a polarização cai abruptamente a zero na temperatura de Curie (T_C), conforme observado na Figura 5.1-1. Neste caso ela é classificada como distorciva ou difusa, sendo então T_C bem definida. Neste caso, para $T > T_C$, o material é paraelétrico e obedece à Lei de Curie:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

Onde: $\varepsilon \rightarrow$ Constante dielétrica do material;

$C \rightarrow$ Constante de Curie-Weiss;

$T_0 \rightarrow$ É determinado por extrapolação.

$\rightarrow 2^{\text{a}}$ ordem – Neste caso a polarização cai suavemente até a temperatura de Curie (T_C) de acordo com a Figura 5.1-2. Ela será então classificada como do tipo ordem-desordem. E o análogo da relação anterior será a relação Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C}.$$

Observe que em T_C a polarização espontânea anula-se.

\rightarrow Mista – Apresenta uma combinação dos efeitos das duas anteriores.

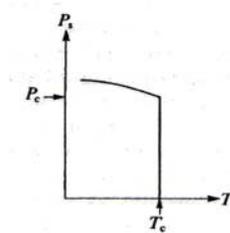


Figura 5.1- 1 Polarização espontânea (P_s) em função da temperatura para transição de fase de primeira ordem.

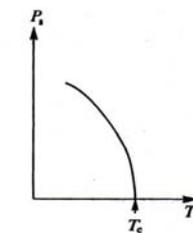


Figura 5.1- 2 Polarização espontânea (P_s) em função da temperatura para Transição de fase de segunda ordem.

5.2. O “SOFT MODE”-

Historicamente Raman e Nedungadi, em 1940, foram os primeiros a observar o comportamento do “soft mode” em uma transição de fase estrutural. Através do E.R. eles verificaram que a transição $\alpha \rightarrow \beta$ no quartzo era acompanhada por uma diminuição da frequência de um fônon quando o material era aquecido até a sua temperatura de transição [49]. No entanto, estudos posteriores [50], indicaram que, caso o cristal fosse do tipo ordem-desordem, a frequência deste modo não tenderia a zero, mas a um valor constante, e a explicação da transição se daria por um mecanismo de relaxação como o proposto por Mason [51]. A transição depende também, da quantidade de impurezas, que pode inclusive mudar a sua característica de 1ª para 2ª ordem.

Importante registrar que a teoria do “soft mode” foi originalmente desenvolvida para explicar as origens e mecanismos das transições ferroelétricas, de acordo com a referência [52].

Quando tratamos de transição de fase ferroelétrica, há pelo menos dois fatos muito importantes, a saber: o modo de mais baixa frequência (o “soft mode”), tende a zero com a aproximação da temperatura de transição e, a constante dielétrica, que tem seu valor máximo na transição [53]. Buscando correlacionar esses dois aspectos fundamentais Lydanne-Sachs-Teller [54] obtiveram a relação homônima, que abreviadamente é denotada por Relação LST, entre as frequências dos modos normais e a constante dielétrica do cristal, que foi estendida para cristais com estrutura perovskita por Cochran [52] e [55], e que é dada por:

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_i \frac{\omega_{LO,i}^2}{\omega_{TO,i}^2}$$

Onde:

ε_0 → Constante dielétrica estática;

ε_∞ → Constante dielétrica para altas freqüências;

ω_{LO} → Freqüência do modo óptico longitudinal da rede;

ω_{TO} → Freqüência do modo óptico transversal da rede;

i → Número de modos.

Através desta expressão chegamos a explicação mais razoável para o aumento da constante dielétrica estática na transição: a freqüência ω_{TO} do modo de mais baixa freqüência diminuiria, tendendo a zero, com a proximidade da temperatura de transição. Teoricamente, $\omega_{TO}=0$ quando $T=T_C$. A esse comportamento da freqüência do “soft mode” dá-se o nome de “softening” (amolecimento), e é esse comportamento que justifica o que ocorre com a constante dielétrica na transição de fase cúbica-tetragonal, tal fenômeno é conhecido como “catástrofe da constante dielétrica” e que pode ser observado na Figura 5.1-1 e na Figura 5.1-2.

Com relação às condições para a ocorrência de uma transição podemos dizer que em geral, a transição de fase ocorrerá quando um sistema apresentar-se numa determinada estrutura que não for estável, mas existir outra estrutura com menor energia e menor simetria. Entre estas duas estruturas, em geral, há pequenas diferenças que são causadas por distorções relacionadas ao modo de freqüência imaginária.

Da relação “soft mode” com a transição de fase podemos ainda registrar que da transição de fase paraelétrica-ferroelétrica decorrem deslocamentos que apresentam duas implicações: estão diretamente ligados aos deslocamentos atômicos (observados na Figura 4.1-2) relacionados ao “soft mode” e ocasionam

a perda de um centro de simetria [53] na cela unitária, que gera um momento de dipolo na cela unitária e que por sua vez, dá origem a uma polarização macroscópica no cristal.

Através do modelo do O.H.A. (discutido na secção 5.4) pode-se prever de maneira bastante precisa a curva do “soft mode” na região de temperaturas abaixo de T_C . No entanto, esse modelo falha quando se chega próximo da região crítica, próxima à T_C . A contribuição anarmônica e a temperatura são diretamente proporcionais, de modo que ao aumentar a temperatura, aumenta esta contribuição mas a frequência (ω_0^2) do “soft mode” vai a zero. Define-se neste ponto o que chamamos T_C (Temperatura de Curie ou Temperatura Crítica ou de Temperatura de Transição), ocorrendo então a transição da fase de menor para a de maior simetria, por isso podemos afirmar que o comportamento do “soft mode” define e ajuda a descrever a transição.

De acordo com [52], podemos obter uma relação, considerando-se que apenas a frequência do “soft mode” apresente dependência com a temperatura, relação esta que é dada por:

$$\omega_0^2 = A_{\pm} |T - T_C|$$

Onde:

A_+ e A_- são os diferentes valores da constante A , acima e abaixo de T_C .

Podemos ainda fazer uma relação da frequência do “soft mode” com as fases de acordo com suas simetrias. Na fase de baixa simetria a frequência do “soft mode” diminui com a diminuição da temperatura, até anular-se. Neste ponto o cristal é instável e sofre uma transição para uma fase de menor simetria. Já para a fase de baixa simetria a frequência do “soft mode” aumenta com a

diminuição da temperatura. Este comportamento está associado com uma instabilidade em altas temperaturas [56].

A transição do PT é um exemplo de transição que pode ser descrita através do comportamento do “soft mode”, indo de tetragonal-ferroelétrica para cúbica-paraelétrica, ocorrendo em $T_C \approx 490$ °C sendo uma transição de 1ª ordem quando induzida por variações de temperatura, mas é uma transição de segunda ordem quando induzida por pressão hidrostática. É importante ressaltar que em materiais desordenados química e/ou estruturalmente, a ordem de transição pode ser modificada. Como um exemplo, o PT dopado com mais de 15% de La passa a ter uma transição de fase difusa, isso foi comprovado por Tavares [3].

5.3. A REGIÃO CRÍTICA –

Chamamos de região crítica a região nas proximidades da temperatura T_C . Segundo a aproximação quasi-harmônica, aplicada ao sistema para descrever o comportamento do “soft mode”, consideramos que somente a frequência do “soft mode” depende da temperatura. No entanto, para a região crítica observa-se que alguns modos também podem apresentar o fenômeno de “softening” e acoplarem-se ao “soft mode”, de modo que tal aproximação torna-se inadequada para descrever o comportamento do “soft mode” nesta região.

A proposta de [57] para descrever esta região foi uma teoria Anarmônica de Perturbação. Seus resultados apontam para a existência de processos a 1-fônon, processos a 2-fônons e de termos de interferência entre ambos. Foram feitos cálculos com aproximações para 1-fônon, apesar das dificuldades desta teoria como: grande número de constantes desconhecidas e dos resultados

de dependerem do tipo de amortecimento (sub ou super amortecido). Esses cálculos apresentaram erros consideráveis e isso foi comprovado através de espalhamento de nêutrons [58] e [59].

Para a região acima de T_C , [60] propôs que o espalhamento é governado por um processo de 2-fônons, onde a luz se acopla a pares de “soft modes” com vetores de onda q e $-q$. Discutiu o comportamento da teoria de perturbação em 1ª ordem e concluiu que ela falha na região crítica. Para a região crítica e abaixo de T_C , observou que os processos de 2-fônons superavam os de 1-fônon. O comportamento estático do parâmetro de ordem teria então a forma:

$$Q_0 \approx |T - T_C|^\beta$$

Onde:

$\beta \rightarrow$ é um expoente crítico que é constante dentro de uma dada faixa de temperatura e para $T \ll T_C$, é igual a 1.

Estudos mais recentes [61] tentam explicar os efeitos observados através de uma teoria autoconsistente, que envolve acoplamento do “soft mode” com os outros modos.

5.4. O modelo clássico para a forma da linha-

A relação da constante dielétrica com a frequência pode ser descrita como uma soma de osciladores harmônicos amortecidos simples. Considerando, que de acordo com [86], o “soft mode” domina o valor da constante dielétrica, podemos escrever a expressão:

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{S \cdot \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i \cdot \omega \cdot \gamma}$$

onde ε_∞ é o quadrado do índice de refração da luz, S é a força do oscilador, ω_{TO} é a frequência do modo óptico transversal, ω é a frequência e γ é a constante de amortecimento.

A intensidade I da linha Raman varia com a frequência, conforme referência [26] da seguinte forma:

$$I = \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] \varepsilon''(\omega)$$

onde $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária da constante dielétrica e $n(\omega)$ é o fator de Bose-Einstein.

Esta intensidade I é proporcional à constante dielétrica estática, $\varepsilon''(0)$, de modo que a intensidade da linha Raman será proporcional a uma expressão dada por:

$$I_S \propto \frac{k.T.P_S^2.\varepsilon''(0).\gamma.\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2.\omega^2}$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e P_S a polarização espontânea do material.

Para $\frac{\gamma}{\omega_{TO}} \ll 1$, γ é simplesmente proporcional à largura de meia-altura da linha Raman observada e ω_{TO} corresponde a posição do pico da curva medida, de forma que nenhum ajuste é requerido, porém, quando $\frac{\gamma}{\omega_{TO}} \approx 1$, deve-se usar a equação para I_S , descrita acima para calcular a posição real e assim obter os verdadeiros valores de γ e ω_{TO} .

5.5. A CONSTANTE DE AMORTECIMENTO “ γ ”-

Segundo [86] e [87] o “softening” do modo E(1TO) é causado pelo aumento do amortecimento observado de acordo com a seção anterior. Através da constante de amortecimento γ , também é possível obter uma estimativa do efeito das interações anarmônicas nas frequências dos fônons, fazendo com que eles apresentem valores diferentes dos previstos harmonicamente [53]. Segundo [62] a constante γ , pode ser expressa por uma soma de termos:

$$\gamma(T) \cong A + BT + CT^2$$

Onde:

A → Amortecimento relacionado às imperfeições do material como impurezas, tensões locais, defeitos da rede, e que, não depende da temperatura;

BT e CT^2 → São amortecimentos dependentes da temperatura, relacionados às interações anarmônicas de processos de espalhamento de segunda e de terceira ordens, respectivamente.

5.6. A Física de Altas Pressões.

5.6.1. Introdução.

De modo perfeitamente análogo a todas as técnicas de pesquisa e a exemplo do que vimos na breve descrição do desenvolvimento histórico do Espalhamento Raman, o estudo de materiais com altas pressões realizadas de um modo cada vez mais completo, depende do desenvolvimento de equipamentos e técnicas que se tornam, ao longo do tempo cada vez mais eficientes. A consequência imediata desta modernização de técnicas e equipamentos tem sido um crescimento do conhecimento do comportamento da

matéria a altas pressões. Esse referido desenvolvimento é marcado por algumas fases e nomes. O período entre aproximadamente 1910 e 1950, é chamado “Era Bridgman”, pois foi dominado pelo chamado dispositivo de bigorna de Bridgman e o cilindro-pistão, ambos inventados e desenvolvidos por Bridgman, para medidas de resistência elétrica e compressibilidade, com pressões acima de 100kbar. Posterior a Era de Bridgman, cerca de quinze anos depois, surge Drickamer e colaboradores que desenvolveram um dispositivo de bigorna que suportava ultra-altas-pressões para medidas de resistência, Mössbauer, difração de Raios-X, estudos de absorção óptica e de modo pioneiro a pesquisa de ultra-altas-pressões no estado sólido. Eles ampliaram a faixa de pesquisa em pressão, em várias centenas de kilobar e descobriram muitos fenômenos novos relativos ao comportamento dos sólidos em altas pressões. Ao longo do tempo, foram desenvolvidas muitas versões melhoradas do dispositivo cilindro-pistão e de todos os seus componentes. Isto fez com que esse sistema se tornasse uma ferramenta cada vez mais poderosa nas mãos dos pesquisadores de altas pressões no estudo de transições de fase e síntese de materiais em altas pressões e em altas temperaturas. Houve também uma extensão da técnica de altas pressões para o estudo de baixíssimas temperaturas, isto obteve um sucesso considerável, e marcou a descoberta de novos materiais que se tornavam supercondutores a altas pressões; esses elementos e os compostos destes, foram adicionados à lista de materiais supercondutores.

Paralelamente a obtenção de muitos novos resultados a altas pressões ocorreu uma evolução nas técnicas de geração em altas pressões num intervalo de cerca de 15 anos, resultando no desenvolvimento da DAC (“Diamond Anvil Cell”, ou seja, a Célula Bigorna de Diamante). A DAC tornou-se rapidamente o

mais poderoso dispositivo de ultra-alta pressão, ajudando físicos e químicos a descobrirem novos estados da matéria e entender a física básica subjacente dos fenômenos de ultra-alta pressão. Hoje a DAC, que é capaz de gerar pressões da ordem de vários GigaPascal, cabe na palma de nossas mãos e uma grande variedade de medidas sofisticadas, podem ser realizadas em materiais de dimensões microscópicas, graças a esse equipamento. Exemplos típicos dessas medidas são: a refletividade e absorção óptica e estudos de Espalhamento Raman e Brillouin, Difração de Raios-X em amostras monocristalinas e policristalinas. Em 1959, duas diferentes versões de DAC, concebidas independentemente, apareceram: uma para estudos de difração de Raios-X a alta pressão feita por Jamieson, Lawson e Natchtrieb (1959) na Universidade de Chicago e a outra para medidas de absorção no infravermelho feitas por Weir e colaboradores em 1959 na Agência Nacional de Normalização (NBS – National Bureau of Standards).

Desde a versão original da NBS em 1959, vários fatos, tais como: o desenvolvimento de difração de Raios-X para amostras de policristal (Piermarini e Weir, 1962 [63]) e para monocristal (Weir, Block e Piermarini, 1965 [64]); a introdução da técnica da gaxeta de metal para geração de pressão hidrostática (Van Valkenburg, 1965 [65]); a técnica de fluorescência do rubi (Barnett, Block e Piermarini, 1973 [66]) para calibração de pressão; a evolução da escala de pressão baseada no deslocamento da linha “R” (Piermarini e colaboradores, 1975 [67]; Piermarini e Block, 1975 [68]); a introdução do novo meio de transmissor por pressão hidrostática em 100kbar (Piermarini, Block e Barnett, 1973 [69]); a geração de pressões de 0,5Mbar na bigorna gaxetada e muitas mudanças inovadoras no desenho mecânico da DAC (Piermarini e Block, 1975 [68]),

demonstram o pioneirismo do grupo NBS, e tem tornado a DAC uma excelente ferramenta sob o ponto de vista quantitativo para a pesquisa da física moderna.

5.6.2. A Espectroscopia com a DAC.

Historicamente a DAC, tal como a conhecemos hoje, foi concebida pelo grupo NBS para medidas de Espectroscopia de Infravermelho a altas pressões, e inicialmente as medidas de absorção no infravermelho foram realizadas com a célula NBS por Lippincotte e colaboradores na Universidade de Maryland. Técnicas melhoradas para a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho próximo e médio foram desenvolvidas posteriormente por Ferraro e Basile (1974) [70], e por Adams e Sharma (1977 [71] e 1979 [72]). Welber (1976 [73], 1977 [74]), Adams e Sharma (1977a [75], 1977b [76], 1979 [72]), e Syassen e Sonnenschien (1982) [77] desenvolveram técnicas de microespectroscopia para realizar medidas de refletividade e absorção

5.6.3. A Espectroscopia Raman com a DAC.

Os primeiros estudos em Espalhamento Raman com a DAC foram registrados por Brash, Melveger e Lippincott (1968) [78] e Postmus e colaboradores (1968) [79], empregando geometria de espalhamento em 0° . Adams, Payne e Martin (1973) [80] foram os primeiros a observar que bons resultados em Espalhamento Raman eram obtidos em geometria de retro-espalhamento, ou seja, em 180° . As primeiras medidas de Espalhamento Raman para pressões acima de 100kbar foram realizadas por Weinstein e Piermarini (1975) [81], que investigaram as frequências de fônons no Silício e GaP em função da pressão.

A DAC teve que ao longo dos anos ser adequada para os experimentos de Espectroscopia Raman, isso foi feito por Hirsch e Holzapfel (1981) [82] e seus ajustes visavam eliminar a luz espalhada, desse modo permitindo fechar regiões à exploração (detecção) da linha laser. Com suas melhoras eles reclamaram ter alcançado 500kbar, em seus experimentos. Posteriormente, um outro modelo chamado célula de Mao-Bell, foi usada extensivamente para estudos de Espectroscopia Raman, com H₂, e espectros Raman foram obtidos a pressões acima de 623kbar (Sharma, Mao e Bell, 1980a [83]). Em 1976, Whitfield, Brody e Basset [84] modificaram a célula de Basset e esta célula tem sido usada efetivamente nos experimentos de Espalhamentos Raman e Brillouin.

5.6.4. Estudos de Espalhamento Raman em Sólidos em Altas Pressões.

Experimentos de Espalhamento Raman em DAC fornecem um modo conveniente de investigação dos efeitos de pressão no espectro de fônons em sólidos cristalinos, para pressões gigantescas, da ordem de vários GigaPascais. Dos deslocamentos nas energias dos fônons induzidos por pressão, pode-se extrair informações sobre as forças de ligação interatômica em cristais, efeitos de transferência de carga e instabilidades estruturais. A dependência da frequência pode fornecer um teste básico para o modelo de dinâmica de rede, quando é difícil obter a dispersão e os parâmetros de Grüneisen sem o conhecimento de ambas as forças, de curto e de longo alcance em sólidos cristalinos. Instabilidades estruturais são refletidas nas frequências de fônons como o *amolecimento* de fônons, e um novo espectro de fônons aparece quando ocorre uma mudança de fase. Efeitos de transferência de carga são vistos nos chamados *splittings* LO-TO. As interações intermoleculares são fortemente

afetadas pela pressão em cristais moleculares. Em anos recentes um número de semicondutores cristalizando na estrutura diamante/blenda de zinco e alguns compostos ternários relacionados com a estrutura do CuFeS_2 , assim como vários cristais moleculares, tem sido estudados com DAC, e uma variedade de dados interessantes tem sido reunida (Weinstein e Zallen, 1982) [85].

5.6.4.1. Parâmetro de Grüneisen.

A dispersão de fônons sob pressão é descrita em termos do Parâmetro de Grüneisen γ_i definido por:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{1}{\beta \omega_i} \left[\frac{\partial \omega_i}{\partial P} \right]$$

onde ω_i é a freqüência de fônon, β é compressibilidade isotérmica, V é o volume do cristal e P é a pressão. A dimensão da quantidade γ_i é obtida da medida da dependência da pressão com a freqüência do modo ω_i e a compressibilidade isotérmica β_T da substância. γ_i é usualmente positivo, desde que as freqüências vibracionais quase sempre aumentam com a compressão. Médias ponderadas de γ_i entram nas teorias de Expansão Térmica e Equação de Estado dos Sólidos. A fim de construir uma teoria simples de Expansão Térmica $(\alpha)_V$, Grüneisen assumiu que todos os γ_i são iguais, de onde:

$$(\alpha)_V = \gamma \cdot \beta \cdot C_V$$

E C_V é o calor específico a volume constante. Para redes de cristais em três dimensões, a aproximação de Grüneisen é uma idéia útil e de validade razoável. Todavia, a aproximação de Grüneisen falha no caso de cristais moleculares. Uma

vez que os modos intermoleculares estão fortemente de acordo com tal aproximação, os modos intramoleculares estão fortemente em desacordo.

5.6.4.2. O Termo $d\omega/dT$.

A dependência da frequência ω com a temperatura $d\omega/dT$ em cristais consiste de duas contribuições: (1) devido ao efeito de temperatura sobre os movimentos de vibração dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio (termo “explícito”), e (2) devido à mudança de volume, através da expansão térmica (termo “implícito”). Essas duas contribuições podem ser expressas pela relação:

$$\left[\frac{d\omega}{dT} \right]_P = \left[\frac{\partial \omega}{\partial T} \right]_V - \left[\frac{\alpha_V}{\beta} \right] \left[\frac{d\omega}{dP} \right]_T$$

onde $(\alpha)_V$ e β são a expansão térmica volumétrica e o módulo de compressibilidade, e $(\alpha_V/\beta)(d\omega/dP)_T$ é o termo dependente da expansão térmica e $(d\omega/dT)_P$ é o termo “implícito”. Uma vez que $(d\omega/dP)_T$ é factível de ser obtido em experimentos de pressão, a importância relativa dessas duas contribuições pode ser determinada. A fração do coeficiente de temperatura total, o qual pode ser atribuído à contribuição “explícita” $(\partial\omega/\partial T)_V$ é denotado por θ (Zallen e Slade, 1978):

$$\theta = \frac{(\partial\omega/\partial T)_V}{(\partial\omega/\partial T)_P} = 1 - \left[\frac{dT}{dP} \right]_\omega \left[\frac{\beta}{\alpha_V} \right]^{-1}$$

Para o valor medido de α e β , θ pode ser computado usando a expressão acima. Se θ_i é pequeno, a contribuição do termo implícito é dominante, e se ele é menor que 1, o termo “explícito” é o que domina.

6- Resultados-

6.1 Introdução

Uma vez que este trabalho trata do PbTiO_3 dopado com Samário, faz-se necessária uma apresentação inicial do espectro Raman do PT puro sendo esta uma questão de referência, mesmo porque todos os trabalhos encontrados na literatura tiveram suas medidas realizadas com amostras preparadas por métodos físicos, enquanto que neste trabalho as amostras foram preparadas por rota química. O espectro do PT puro, em condições normais de pressão e temperatura, pode ser visto na Figura 6.1-1, onde estão devidamente identificados os modos normais de vibração encontrados por Burns e Scott em [86], através de teoria de grupo e aqui, estão indexados da mesma forma que na referência citada.

Quanto à notação utilizada na Figura 6.1-1 temos que, E, A_1 e B_1 são as simetrias dos modos, T significa que o modo é transversal, L que é longitudinal, O, que é óptico e a numeração refere-se à ordem em que os modos aparecem no espectro. O modo em 288 cm^{-1} apresenta uma simetria composta $B_1 + E(\text{LO}) + E(\text{TO})$ onde a separação é feita normalmente através do Espectro Raman Polarizado mas, conforme registrado por Burns e Scott em [86] e [87] não foi possível fazer tal separação. No entanto, mais recentemente, Seong M. Cho e Hyun M. Jang [88] conseguiram fazer a separação. Neste trabalho não foi feito o espectro Raman polarizado, pois as amostras são policristalinas. Esse modo apresenta um comportamento harmônico e é Raman ativo para temperaturas abaixo da temperatura da transição. Os autores das referências consultadas

continuam a chamá-lo de “modo Silent”, termo que se refere aos modos inativos no espalhamento Raman e no infravermelho na fase paraelétrica.

Como informação inicial, para caracterizar a qualidade das amostras usadas neste trabalho, foram feitos os espectros Raman de duas amostras de PT puro preparadas por dois diferentes métodos, a saber: (1) pelo método convencional de mistura de óxidos, sinterizadas a 1240°C e (2) pelo método dos precursores poliméricos (M.P.P.), em que a síntese é feita a baixas temperaturas (a 600°C). Os espectros são mostrados na Figura 6.1-2, dos quais pode-se observar que as larguras de linha dos picos Raman das amostras preparadas pela rota química são maiores que as larguras de linha dos picos Raman das amostras preparadas pelo método convencional. Esse resultado indica-nos que os métodos químicos (M.P.P. em nosso caso), que tem a vantagem de empregar temperaturas mais baixas na densificação das amostras, tem a desvantagem de produzir amostras com desordens estruturais maiores que no método convencional. Isso significa que as amostras utilizadas neste trabalho possuem de partida uma desordem estrutural com origem no método de preparação, pelo menos, para as condições apresentadas desses dois tipos de amostras.

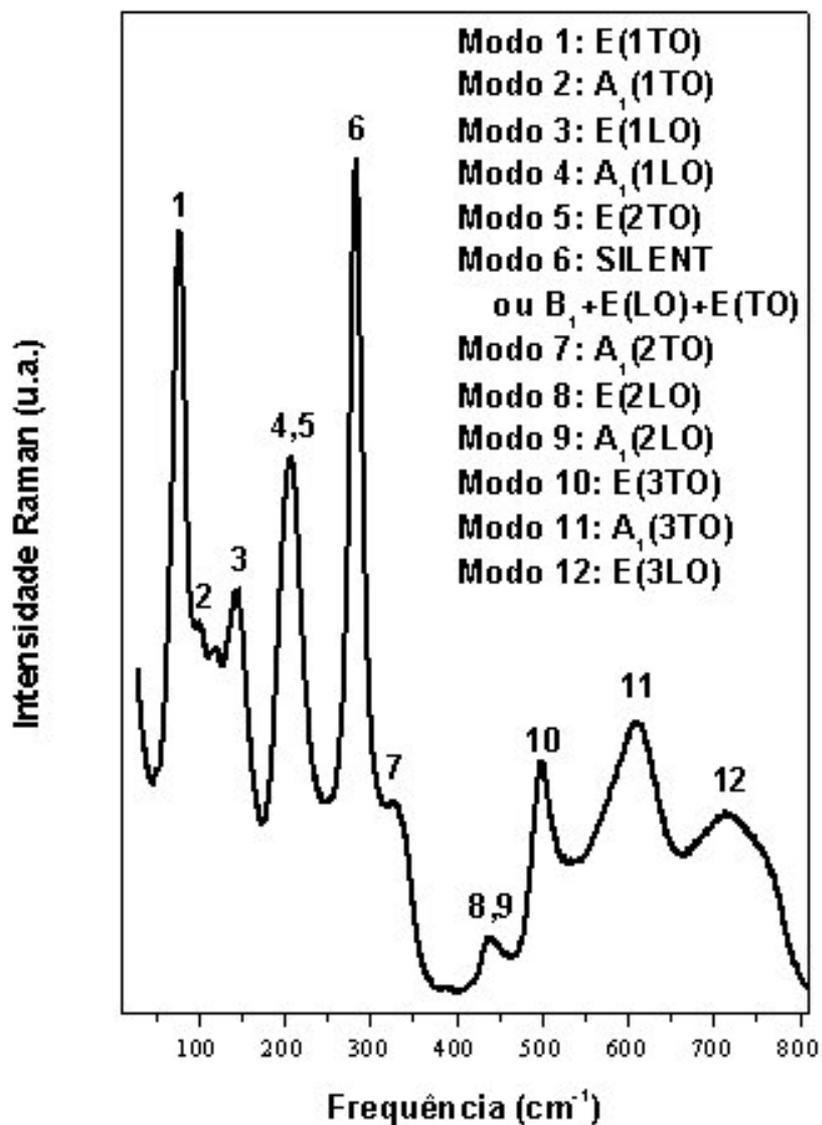


Figura 6.1- 1 Espectro Raman da amostra de PT puro na temperatura de 300K, com identificação dos modos segundo a referência [86].

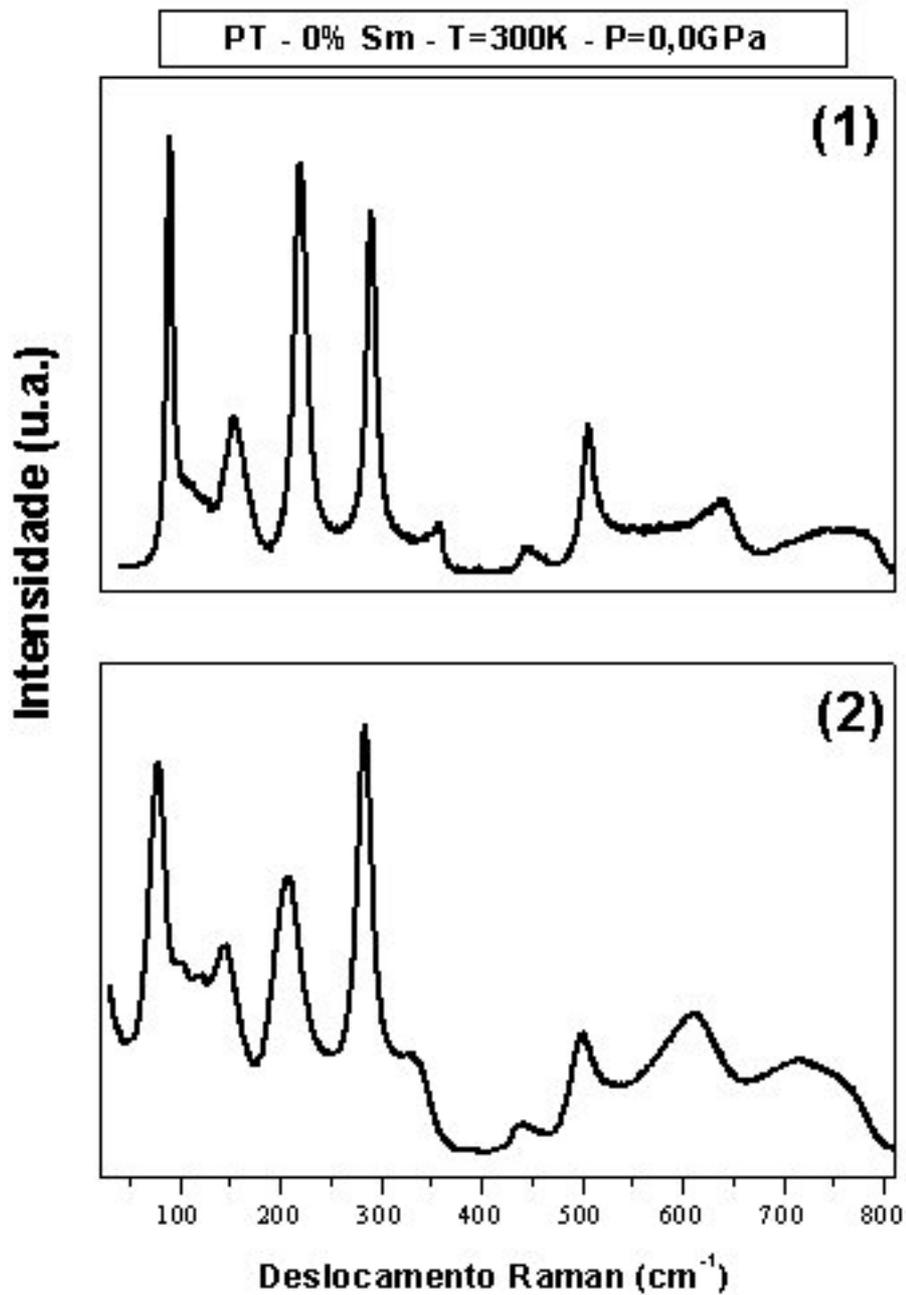


Figura 6.1- 2 Espectros Raman da amostra de PT com 0% de Samário, de diferentes métodos de preparo, sendo: (1) método de mistura de óxidos e (2) método dos precursores poliméricos, ambas em T=300 K e 0.0 GPa.

As medidas de espectroscopia Raman deste trabalho foram realizadas, para três grupos de medidas, em duas etapas distintas. Os grupos de medidas foram:

- a) Medidas Raman a baixas temperaturas – 10K a 300K;
- b) Medidas Raman a altas temperaturas – 300K a 800K;
- c) Medidas Raman a altas pressões – 0,0 GPa a 7,22 GPa.

Na primeira etapa dos experimentos para obtenção dos espectros Raman, foi utilizado um espectrômetro micro Raman marca Jobin Yvon T64000. Foram realizadas medidas à temperatura e pressão ambiente, utilizando a linha 514,5nm de um laser com uma combinação de íons de argônio e íons de criptônio, com uma potência média de 100mW na saída do laser, o que implica numa potência em torno de 1mW a 2 mW na amostra. Na opção micro-Raman, a geometria do experimento é necessariamente de retro-espalhamento e as análises foram feitas sem polarização dos feixes incidente e espalhado. Foram feitos espectros completos, na região do visível, de todas as amostras de titanato de chumbo: PT (puro), PST04, PST08 e PST10.

Em seguida, para o primeiro grupo, foram feitas as medidas de espectroscopia Raman com variação de temperatura de 10K à 300K (especificamente com os valores $T=10K$, $T=30K$, $T=50K$, $T=70K$, $T=100K$, $T=150K$, $T=200K$, $T=250K$ e $T=300K$). Os espectros Raman de baixas temperaturas, com variação de temperatura de 10K à 300K, foram obtidos por meio de um monocromador duplo, marca Jobin-Yvon, modelo U-1000, com detecção com fotomultiplicadora de GaAs refrigerada, acoplada a um sistema convencional para contagem de fótons. As amostras foram colocadas numa câmara de vácuo onde o processo de refrigeração foi feito por um refrigerador da

marca Janis modelo CCS-150 com sistema fechado de refrigeração acoplado a um controlador de temperatura. Nesta segunda etapa somente a região onde se concentram os picos Raman das amostras foi investigada. A região analisada foi de 30 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Da experiência adquirida de medidas em baixa temperatura, com o emprego do criostato, vimos de imediato, a necessidade da diminuição da potência da fonte laser incidente para que fosse evitado um superaquecimento, levando a uma provável queima das amostras. Desse modo, começamos as medidas, no vácuo, com testes em que a potência foi de 50 mW, mas, por questões de cuidado com as amostras, chegou-se ao valor empregado de 20 mW no “shutter”. De modo adicional, ainda dentro da busca das condições de otimização dos espectros, encontramos que os valores para as fendas de entrada (e saída) e intermediárias que começaram em $200\text{ }\mu\text{m}$ e $250\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente, no início das medidas-teste, e mostraram-se os melhores em $100\text{ }\mu\text{m}$ e $150\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente, sendo esses os valores empregados para todas as medidas de baixa temperatura.

Os espectros Raman na região de temperaturas acima da temperatura ambiente, com variação entre 300 K a 773 K, foram obtidos com um espectrômetro com um monocromador triplo, marca Jobin-Yvon, modelo T64000, adaptado com um microscópio utilizando as objetivas de 100x quando as medidas foram realizadas a temperatura e pressão ambiente, e objetiva de 50x quando se utilizou o estágio quente. Um estágio quente da marca Linkan Scientific Instruments LTD modelo TS 1500, foi utilizado juntamente com o microscópio com objetiva de 50X de longo alcance e um controlador de temperatura. A linha de excitação usada foi a 514.5 nm de um laser de argônio-criptônio e o experimento foi realizado em geometria de quase retro-espalhamento. Nesta segunda etapa

somente a região onde se concentram os picos Raman das amostras foi investigada. A região analisada foi de 30 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

A apresentação dos espectros representativos das amostras de PT e PST04 sintetizadas a 600°C , por 8 h, em função da temperatura, estão dispostas na próxima seção na seguinte ordem: Figura 6.1-3 Espectros Raman da amostra de PST04 em sua evolução com a temperatura em todo o intervalo de 10K a 300K (à esquerda). Espectros Raman das amostras de PST04 em sua evolução com a temperatura em todo o intervalo de 303K a 773K com intervalos de 30K entre os espectros; Figura 6.1-4 Espectros Raman da amostra de PST04 do "soft mode", em sua evolução no intervalo de baixa temperatura, de 10K a 300K (à esquerda). Espectros Raman do "soft mode" da amostra de PST04, para o "soft mode", em sua evolução no intervalo de alta temperatura, de 303K a 773K (à direita); Figura 6.1-5 Espectros Raman do "soft mode" da amostra de PT (puro) nas temperaturas de: 10 K, 100 K, 300 K, 523 K e 723 K; Figura 6.1-6 Espectros Raman do "soft mode" da amostra de PST à 300K com concentrações de: (a) 0% de Samário, (b) 4% de Samário, (c) 8% de Samário e (d) 10% de Samário; Figura 6.1-7 Representação do ajuste linear sobre os valores de frequência do "soft mode" em relação a concentração de samário para o PT, nas concentrações: 0%, 4%, 8% e 10% de Samário; Figura 6.1-8 Espectro do PT (monocristal) puro, da região próxima ao "soft mode", aproximadamente entre 40 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , no intervalo de temperatura de 300 K a 700 K, da referência [64]; Figura 6.1-9 Espectro do PT puro (das amostras utilizadas nesse trabalho), da região próxima ao soft mode, aproximadamente de 40 cm^{-1} até 150 cm^{-1} , no intervalo de temperatura de 323 K a 763 K; Figura 6.1-10 Identificação dos subpicos do modo A_1 (1TO), do trabalho da referência [64] e Figura 6.1-11

Amolecimento dos subpicos de $A_1(1TO)$ com o aumento da temperatura, do trabalho da referência [64].

6.2. Espectros Raman versus Temperatura:

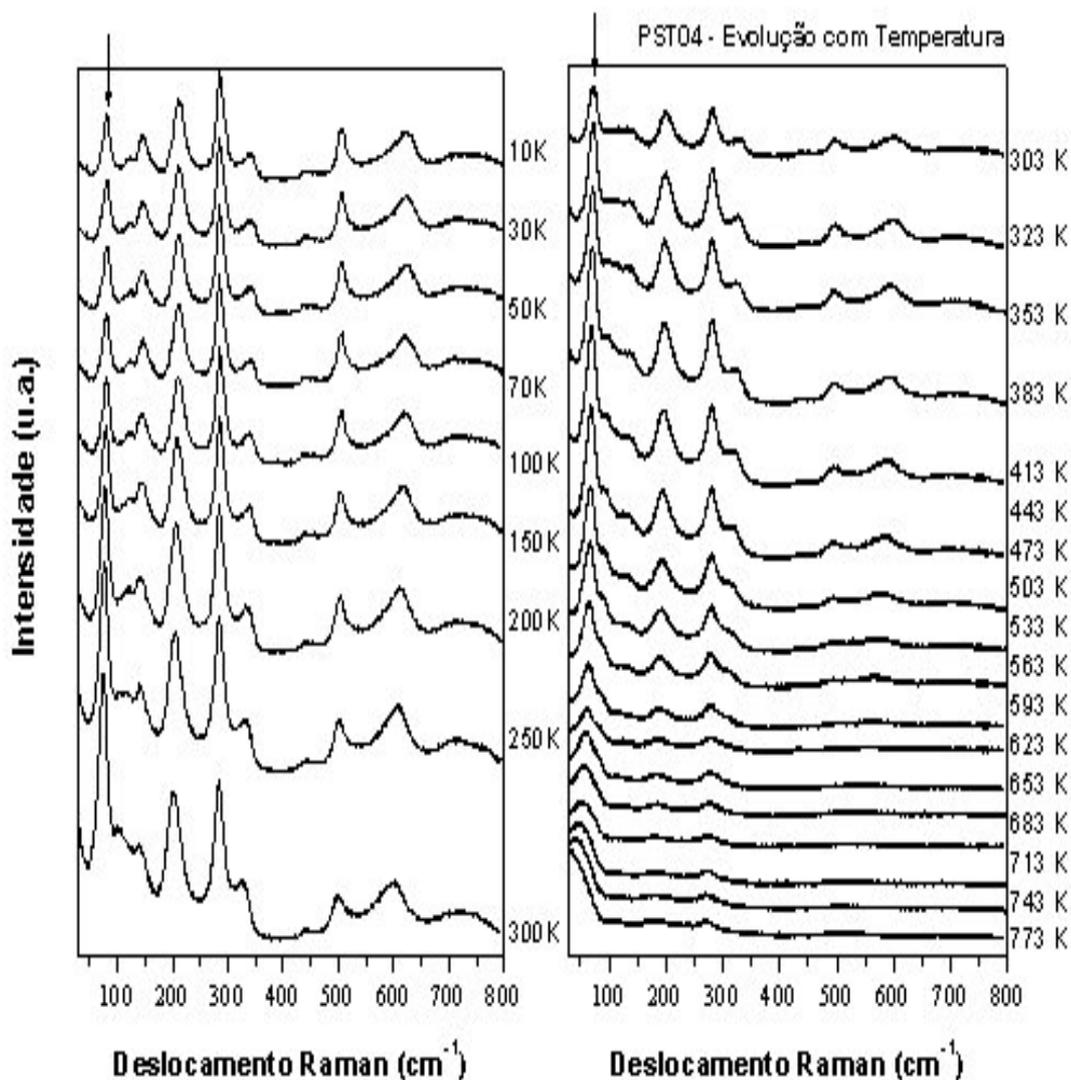


Figura 6.1- 3 Espectros Raman da amostra de PST04 em sua evolução com a temperatura em todo o intervalo de 10K a 300K (à esquerda). Espectros Raman das amostras de PST04 em sua evolução com a temperatura em todo o intervalo de 303K a 773K com intervalos de 30K entre os espectros.

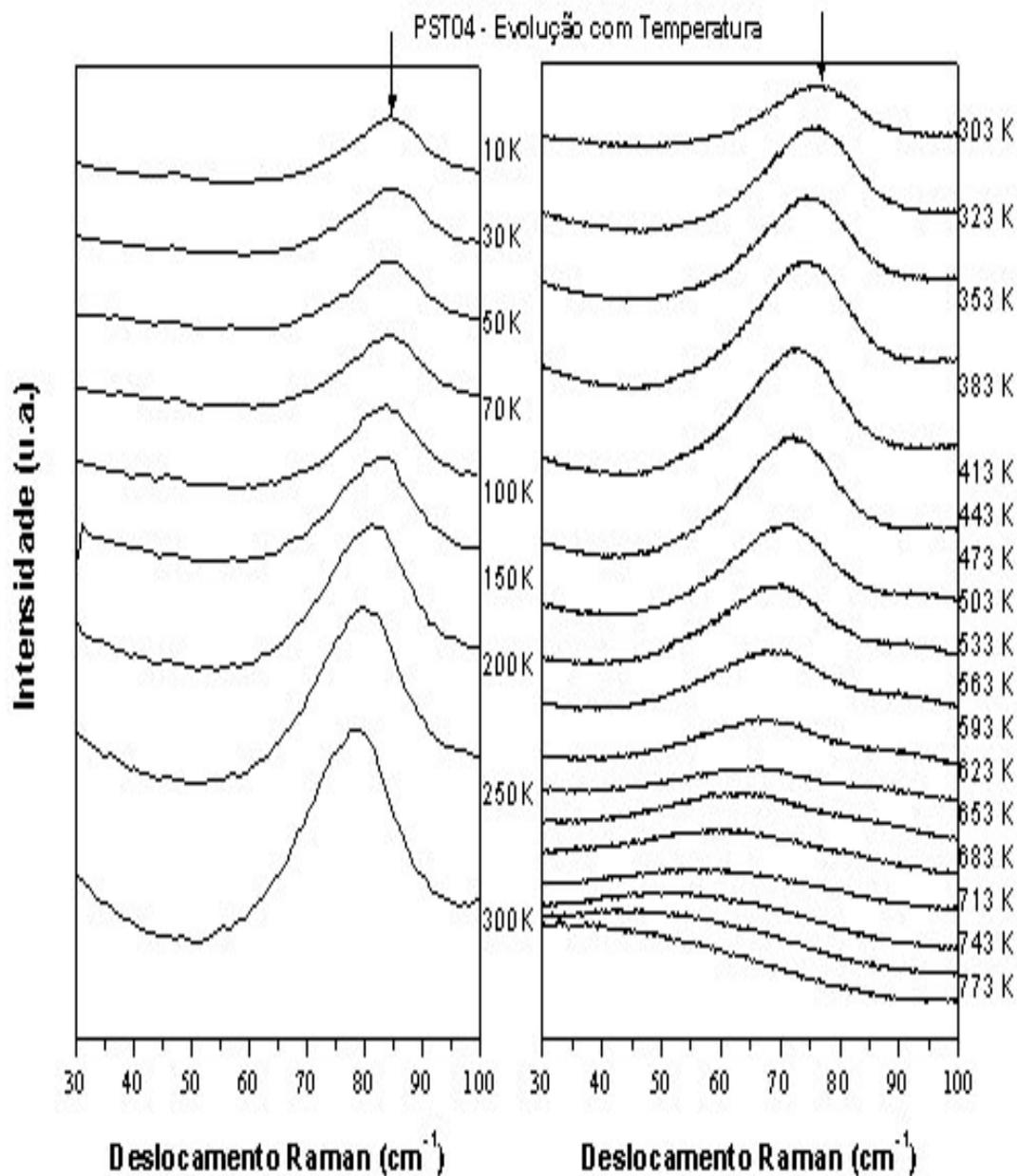


Figura 6.1- 4 Espectros Raman da amostra de PST04 do “soft mode”, em sua evolução no intervalo de baixa temperatura, de 10K a 300K (à esquerda). Espectros Raman do “soft mode” da amostra de PST04, para o “soft mode”, em sua evolução no intervalo de alta temperatura, de 303K a 773K (à direita).

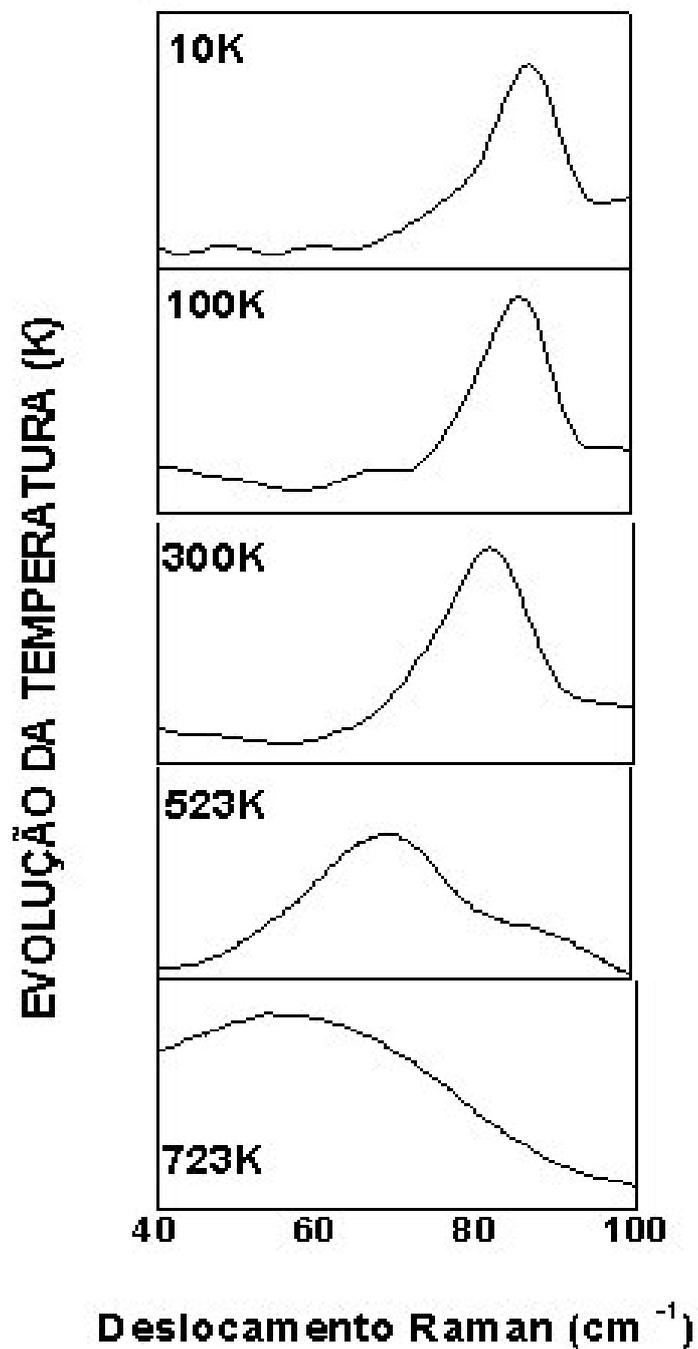
PT x Temperatura - 0% Sm - "SOFT MODE"

Figura 6.1- 5 Espectros Raman do "soft mode" da amostra de PT (puro) nas temperaturas de: 10 K, 100 K, 300 K, 523 K e 723 K.

Devido ao grande número de espectros Raman desse trabalho, exatamente 373 (trezentos e setenta e três), entre temperatura e pressão, optou-se por apresentar grupos que fossem representativos em vez de apresentar cada um dos espectros com toda a sua evolução com temperatura ou pressão, para cada dopagem.

Desse modo, para temperatura, os espectros completos do PST04 na sua evolução em baixa temperatura (de 10 K a 300 K) estão à esquerda, e em alta temperatura (de 303 K à 773 K) estão à direita na Figura 6.1-3 onde vemos os modos estudados nesse trabalho. Quanto à essa evolução com temperatura dos espectros Raman, para todas as dopagens de samário é interessante notar, que em baixa temperatura, a estrutura dos picos do PT ou PST vai se configurando lentamente até chegar ao perfil do espectro padronizado da Figura 6.1-1. Notadamente alguns picos, quais sejam, $2A_1(1TO)$, $7A_1(2TO)$, $8E(2LO)$, $9A_1(2LO)$ e $12E(3LO)$, nessa evolução, de 10K a 300K, apresentam uma maior dificuldade na definição seus perfis, justamente por apresentarem menor intensidade. Com relação ao comportamento das frequências dos modos, ainda nessa faixa de temperatura, vemos o deslocamento de alguns modos para regiões de mais baixas frequências. Já na evolução em alta temperatura, é notado não só o deslocamento das frequências de alguns modos para a região de mais baixa frequência (o “amolecimento”) como um acentuado alargamento dos modos. Na Figura 6.1-4 é visto o detalhe da evolução com a temperatura, do “soft mode” para o PST04, onde se observa de maneira específica, o deslocamento deste modo para a região de mais baixa frequência e seu alargamento de linha, no mesmo intervalo de temperaturas entre 10 K e 773K, de acordo com que é previsto no modelo proposto de Burns e Scott [86].

Na Figura 6.1-1 vemos um aspecto geral dos espectros Raman obtidos nos experimentos de variação de temperatura em que todos os modos descritos na referência [86] estão presentes. Na evolução com a temperatura, sobretudo os modos de menor intensidade desaparecem completamente na respectiva faixa de T_C e esse comportamento foi verificado de modo similar para todos os grupos de medida de cada amostra (PT, PST04, PST08 e PST10), com a conseqüente transição de fase estrutural. Analisando-se somente o *soft mode*, E (1TO), denominado assim por Burns e Scott, na região de 50cm^{-1} a 90cm^{-1} é possível verificar que este modo se desloca para regiões de mais baixa frequência e alarga-se tipicamente, com o aumento de temperatura. Os intervalos para a T_C das amostras de PST obtidas foram estimados a partir destas figuras e estão descritos na Tabela 5. Tal como esperado, o intervalo estimado para T_C das amostras de PST apresenta uma diminuição com a concentração de Samário. Na Figura 6.1-3, assim como nas demais concentrações, é possível notar a presença de alguns modos vibracionais em temperaturas superiores à de transição de fase, os quais podem ser atribuídos à desordem estrutural à curta distância na fase cúbica, que é observada pelo espalhamento Raman mas não pela difração de Raio-X. Esta desordem destrói a simetria cúbica local, tornando a amostra Raman ativa mesmo acima de T_C , que é característica da fase tetragonal desordenada. Uma transição do tipo difusa ocorre quando não é possível verificar uma temperatura de transição de fase bem definida para as amostras. Esta persistência de modos Raman ativos acima de T_C , indicam que os pós de PST apresentam uma transição de fase difusa. Isso é em parte justificada pela comparação das duas figuras iniciais na Figura 6.1-2. Como havíamos frisado

anteriormente a desordem intrínseca de nossas amostras está relacionada ao método de preparação.

Na Figura 6.1-5 vemos o espectro do “soft mode” para o PT (puro) na evolução com temperatura para algumas temperaturas representativas em cada grupo de medidas. Vemos que os valores de frequência tendem a zero com o aumento da temperatura à medida que se aproxima o valor de T_c .

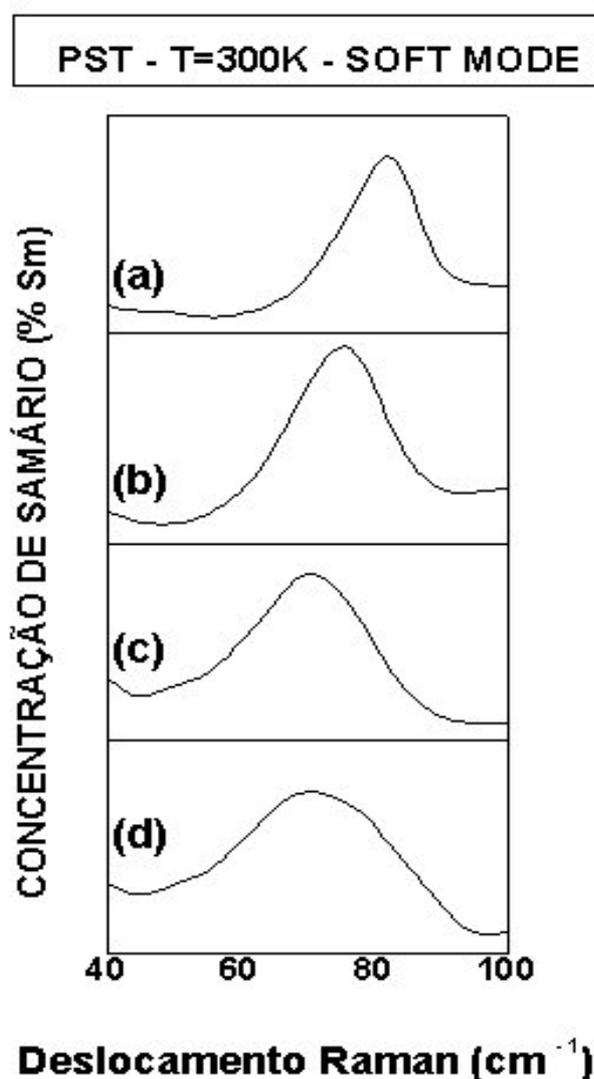


Figura 6.1- 6 Espectros Raman do “soft mode” da amostra de PST à 300K com concentrações de: (a) 0% de Samário, (b) 4% de Samário, (c) 8% de Samário e (d) 10% de Samário.

Ajuste linear da frequência do "soft mode"

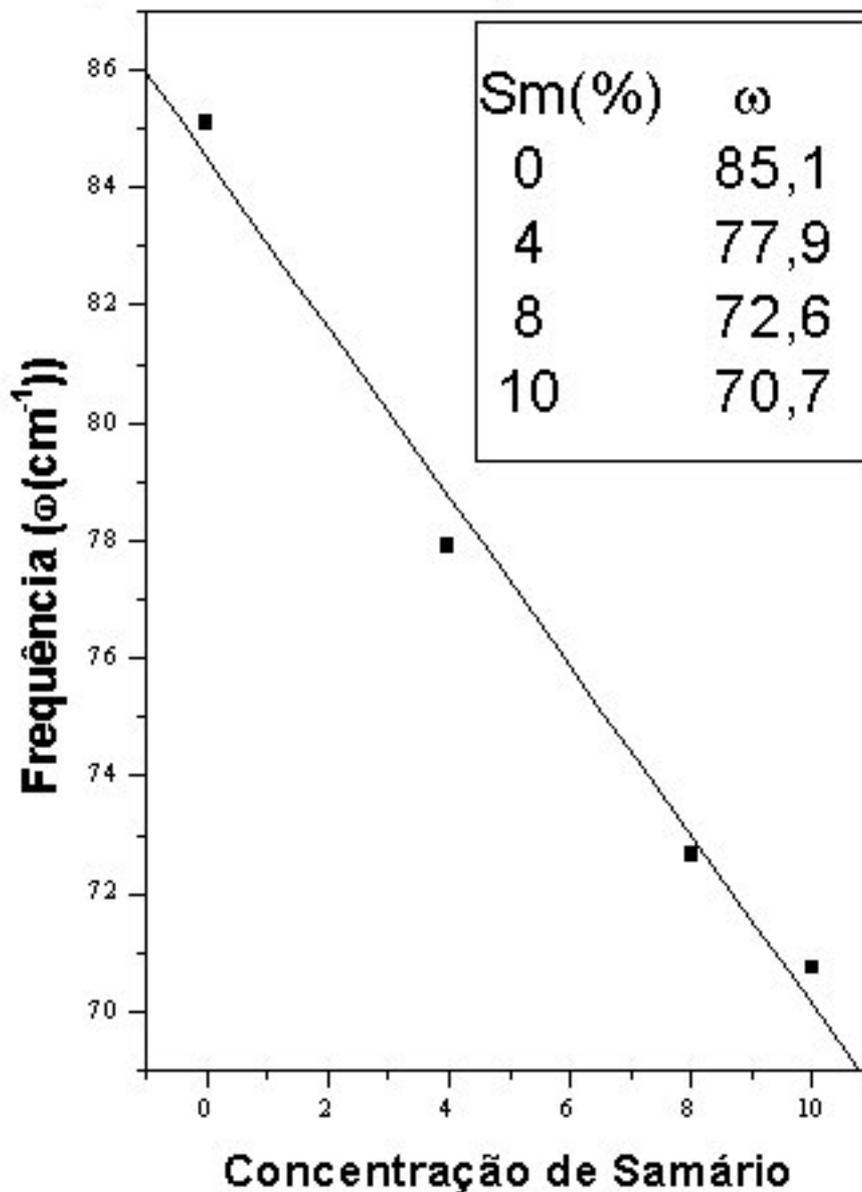


Figura 6.1- 7 Representação do ajuste linear sobre os valores de frequência do "soft mode" em relação a concentração de samário para o PT, nas concentrações: 0%, 4%, 8% e 10% de Samário.

Em concordância com o que foi exposto nas seções 5.2 e 5.3, e devidamente comprovado em nossos resultados, o “soft mode” foi escolhido para que seu comportamento fosse observado com temperatura, dopagem e pressão. Da literatura sabe-se que o “soft mode” apresenta-se notoriamente como o modo mais sensível às mudanças de parâmetros tais como os observados aqui neste trabalho, sendo por isso mesmo o modo mais diretamente ligado à transição de fase.

Na Figura 6.1-6 vemos os espectros do “soft mode” a 300K em sua evolução com dopagem de samário. Observa-se que à temperatura ambiente, o aumento da dopagem leva: ao deslocamento do valor da posição do modo para valores em regiões de menor frequência, ao “amolecimento” do modo, ou seja, seu alargamento na largura de linha e a um acréscimo da assimetria na forma da mesma. Este comportamento observado indica a evolução da estrutura no sentido da transição de fase ferrolétrica-tetragonal para paraelétrica-cúbica. Desse modo é possível inferir que a incorporação do samário diminui a tetragonalidade da estrutura pois, na estrutura paraelétrica-cúbica, segundo a previsão de teoria de grupo, o PbTiO_3 não apresentaria modos ativos no espectro Raman. Além disto, os resultados experimentais desse trabalho, como na Figura 6.1-5, e os de outros autores, mostram que quanto mais próximo (em temperatura) o fite se encontra da fase cúbica, mais alargado é o “soft mode” e menor é a sua frequência. Com relação especificamente ao aumento da concentração de samário nas amostras de PT, tornando-o PST, há uma diminuição no valor da frequência do “soft mode” que segundo Y. Xu na referência [89] seria justificada da seguinte forma: os íons do dopante (Sm^{+3} em nosso caso) possuem raios iônicos maior e ocupam os sítios dos íons Pb no processo de substituição. Essa diferença na valência entre o

Pb e Sm favorável ao Sm, causaria uma introdução de cargas positivas na rede. Quando dois sítios A (=Pb) são ocupados por dois cátions de valência +3 (Sm), uma vacância é criada na rede para que seja mantida a neutralidade de carga. Assim, a medida em que ocorre a substituição, ocorre também uma diminuição da frequência do “soft mode”. Ainda sobre essa questão, de acordo com O. Bidault na referência [90], a contração da cela unitária (ou diminuição da tetragonalidade) induzida pela incorporação de Sm^{+3} , tal como observamos, é acompanhada de um deslocamento menor do íon Ti^{+4} ao longo do eixo “c”. Em outras palavras, a medida que ocorre o processo de substituição, o comprimento da ligação $\text{Ti} - \text{O}$ diminui, provocando uma diminuição da frequência do modo E(1TO), o “soft mode”.

Quanto à questão do alargamento da linha do “soft mode” com concentração de samário, o que de fato ocorre com todos os modos mas, de modo mais acentuado com o “soft mode”, tal alargamento denota um aumento do amortecimento desse modo assim como uma mudança no tipo de amortecimento ao qual o modo está sujeito. A desordem estrutural é evidenciada pelo alargamento de todas as linhas do espectro.

Na Figura 6.1-7 vemos o gráfico dos valores de frequência do “soft mode” em relação à concentração de Samário para o PT e PST, para os quais foi feito um ajuste linear com muito boa concordância. Esse gráfico quantifica o que foi observado qualitativamente na figura anterior, ou seja, na Figura 6.1-6. É confirmada a diminuição da frequência com o aumento da dopagem de Samário e os valores relativos ao ajuste dos modos são apresentados na região superior direita do gráfico. Tal ajuste nos permite inferir a concentração de Samário onde

deve ocorrer a transição. Por esse motivo, tal gráfico é chamado “Curva de calibração de Concentração”.

Foi observada, ainda em baixas temperaturas, uma diferença na intensidade relativa dos modos em geral, favorecendo o PST04, o que nos permite, nesta dopagem, mais que nas outras, uma melhor identificação de todos os modos tais como estão registrados na literatura. Observou-se com relação à inclinação da linha de base dos espectros, que esta aumenta conforme nos aproximamos da região de altas frequências para as amostras PST08 e PST10. Este fato pode ser justificado pelo aparecimento de luminescência nestes espectros, relacionada ao estado de menor temperatura onde há um aumento da população de elétrons no estado fundamental, favorecendo o aumento da intensidade da luminescência e das transições eletrônicas. Este aumento da inclinação possivelmente devido à luminescência não é notado para a amostra PST04 que, como já foi dito, é a concentração em que os picos apresentam maior intensidade relativa e melhor qualidade na definição em seus espectros. Uma maior assimetria na forma do “soft mode” é notada particularmente na amostra PST08. Segundo E.C.Paris [43], responsável pela preparação da maioria das amostras, a melhor condição de incorporação do Samário nestas amostras dá-se em 4% de Samário.

Da análise dos espectros Raman das amostras de PbTiO_3 em baixa e alta temperatura (de 10K a 773K), dopadas com Samário, podemos concluir que:

- O perfil do espectro raman do PbTiO_3 só se define inteiramente como é conhecido na literatura, em 300K. Vemos, portanto que a temperatura é um parâmetro importante na definição do perfil dos espectros. Neste processo a dopagem com samário parece contribuir, acelerando esse processo.

- Os espectros Raman do PST04 mostram não se influenciarem pela luminescência registrada em baixas temperaturas, nas outras dopagens (PST08 e PST10), que em cada dopagem, diminui à medida que aumenta a temperatura. Na dopagem de 4% de Sm há um aumento na intensidade relativa do espectro assim como na forma simétrica das linhas Raman.

- O comportamento geral esperado para o deslocamento do “soft mode”, com a concentração de samário, para a região de baixas frequências é observado. Isso indica que a substituição de Pb por Sm diminui o fator de tetragonalidade da estrutura, ou seja, a incorporação de Sm na estrutura favorece o início da transição ferroelétrica- paraelétrica.

Para o PT (puro) a transição está completa em 763K (~490°C), quando não é mais possível fazer um ajuste por uma Lorentziana para o “soft mode”, ou seja, definir posição ou qualquer outra característica para este modo. No entanto, para a dopagem de 4% de samário mesmo em 773K, ou seja, teoricamente após T_C , a transição ainda encontra-se incompleta, sendo possível medir espectro Raman.

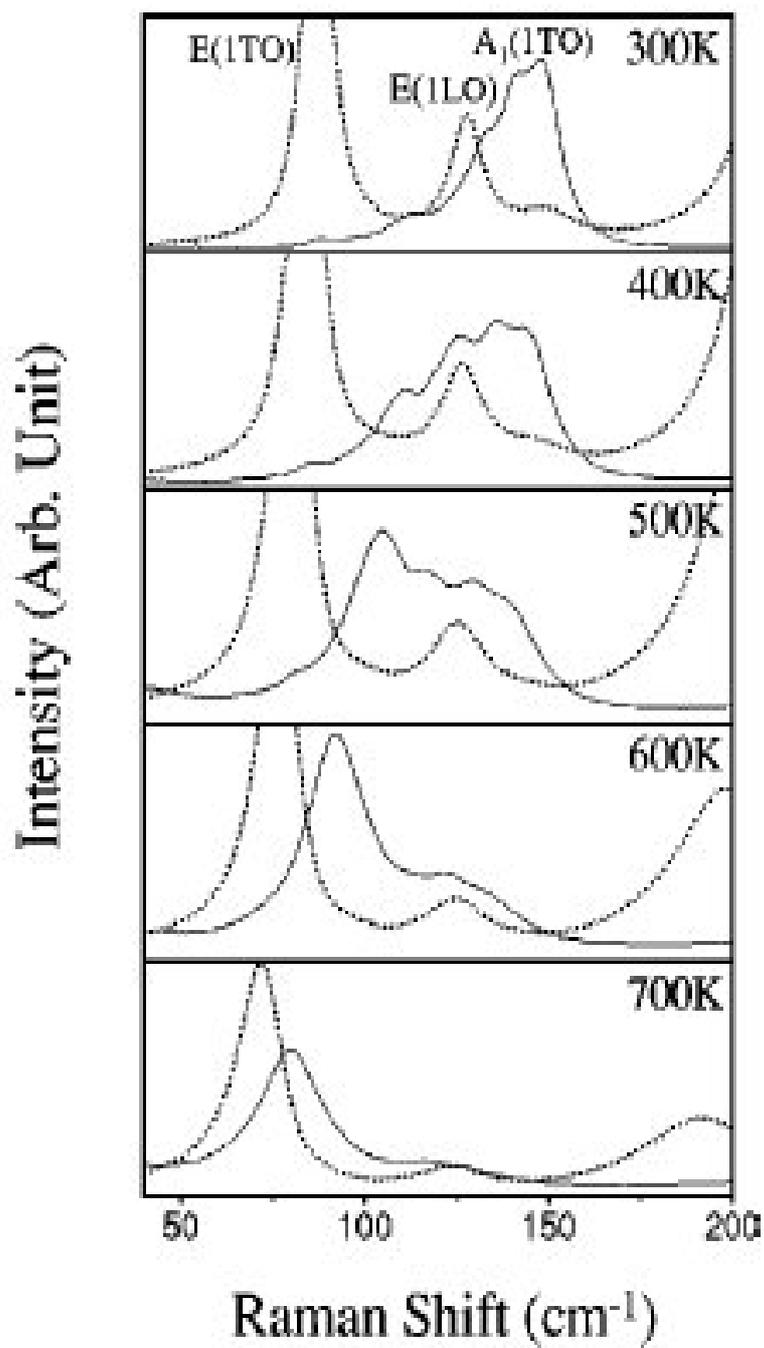


Figura 6.1- 8 Espectro do PT (monocristal) puro, da região próxima ao “soft mode”, aproximadamente entre 40 cm⁻¹ e 200 cm⁻¹, no intervalo de temperatura de 300 K a 700 K, da referência [88].

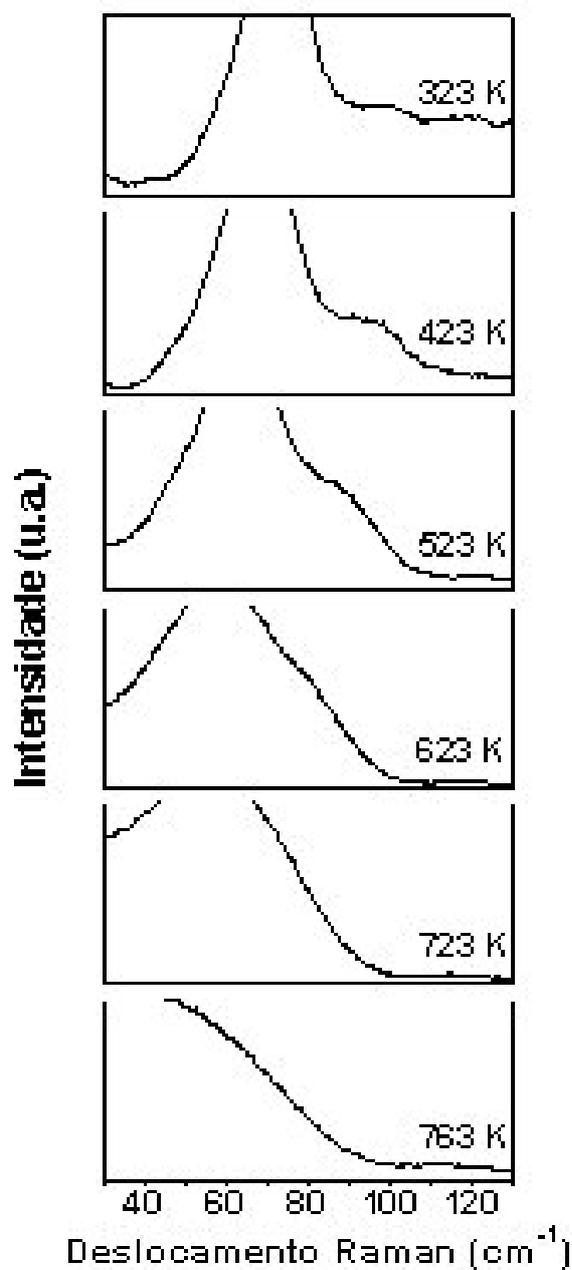


Figura 6.1- 9 Espectro do PT puro das amostras preparadas pelo Método de Pechini, utilizadas nesse trabalho, da região próxima ao “soft mode”, aproximadamente de 40 cm⁻¹ até 150 cm⁻¹, no intervalo de temperatura de 323 K a 763 K.

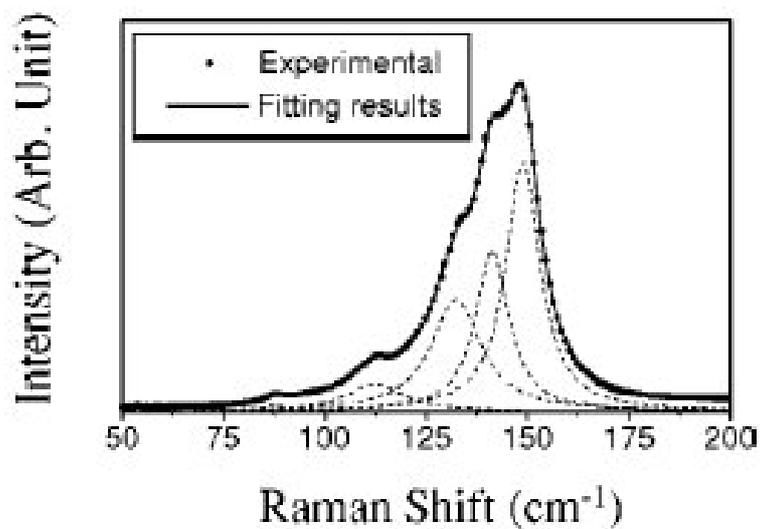


Figura 6.1- 10 Identificação dos subpicos do modo $A_1(1TO)$, do trabalho da referência [88].

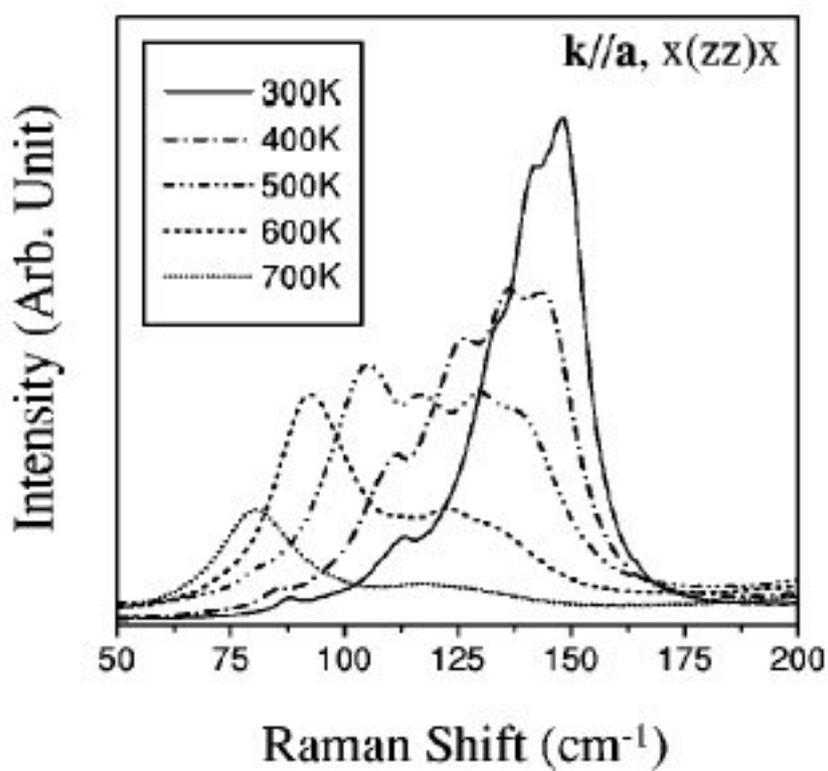


Figura 6.1- 11 Amolecimento dos subpicos de $A_1(1TO)$ com o aumento da temperatura, do trabalho da referência [88].

A necessidade da comparação da Figura 6.1- 8 da referência [88] de Seong M. Cho e Hyun M. Jang com a Figura 6.1-9 deste trabalho, surgiu do fato de que, ao ajustar os espectros do PT a altas temperaturas (acima de 300 K), notou-se uma certa dificuldade, quanto a uma possibilidade de aparecimento de modos adicionais. Tal dificuldade foi entendida e justificada através do conhecimento dos resultados desta referência. Embora neste trabalho não haja medidas de espectroscopia Raman polarizado, uma vez que se trabalhou com amostras policristalinas, há uma diferença significativa em relação ao processo de preparação das amostras, ainda assim é possível uma boa comparação entre as referidas figuras. Os autores Seong M. Cho e Hyun M. Jang em [88] fizeram um trabalho detalhado sobre a possibilidade de desdobramento do modo $A_1(1TO)$ em temperaturas acima de 300K publicada mas não verificada em detalhes, nos trabalhos de Foster e colaboradores em [91] e [92]. Na verdade, desde o primeiro estudo detalhado sobre Espalhamento Raman com o $PbTiO_3$, através de Burns e Scott em [86] e [87], o modo $A_1(1TO)$, dada a sua baixa intensidade, não foi muito bem identificado, sendo necessário, para determinar sua frequência o ajuste de dependência angular do espectro de fônon oblíquo (com \hat{k} a 45° entre os eixos "a" e "c"). Os autores Foster e colaboradores das referências supra citadas, anteriores a Seong M. Cho e Hyun M. Jang, fizeram medidas de Espalhamento Raman polarizado atribuindo a forma de linha anômala de $A_1(1TO)$ à natureza anarmônica do potencial interatômico efetivo. Além disso afirmaram que o modo $A_1(1TO)$ possui mais baixa energia que o modo E (1LO) e que a altas temperaturas, devido ao comportamento de amolecimento de $A_1(1TO)$ a frequência deste e a do modo E (1LO) cruzar-se-iam. Nos trabalhos de Foster *et al*, o estudo ficou limitado a uma faixa de temperatura de 60K a 400K o que

impossibilitou a observação completa desse cruzamento entre os referidos modos. Desse maneira, no trabalho de Seong M. Cho e Hyun M. Jang [88] foi feito um estudo com Raman polarizado de alta qualidade para o monocristal do PbTiO_3 para a faixa de temperatura entre 300K e 700K. Tanto o comportamento de amolecimento do modo $A_1(1\text{TO})$ como o cruzamento a altas temperaturas deste modo com o modo E (1LO) foram diretamente observados. Com a alta qualidade das amostras e dos espectros polarizados, foi possível fazer a separação e identificação de $A_1(1\text{TO})$ com sua forte anisotropia demonstrada através da sua forma de linha. Segundo Foster *et al.* a origem da forma de linha assimétrica é justificada pelo fato de que o pico de 1ª ordem $A_1(1\text{TO})$ poderia ser subdividido pela anarmonicidade do potencial interatômico efetivo. Então o pico $A_1(1\text{TO})$ divide-se em quatro subpicos distintos conforme mostra a Figura 6.1-10 da referência [88]. Além disso, para temperaturas acima de 400K, os subpicos do modo $A_1(1\text{TO})$ exibem um gradual amolecimento com o aumento da temperatura e uma forte transferência de intensidades entre si conforme vemos na Figura 6.1-11. Por tudo isso se supõem que o modo $A_1(1\text{TO})$ não pode ser descrito adequadamente pela aproximação harmônica.

Em nosso trabalho, embora fossem desconhecidos tais resultados, uma vez que o ajuste dessa região tornou-se inviável, principalmente para temperaturas a partir de 300K, fizemos a suposição de que havia mais dois subpicos em torno de $A_1(1\text{TO})$ e E (1LO), isso, ajustou muito bem os espectros. No entanto, para ser preciso deveriam ser mais três e não dois subpicos mas, como este trabalho, conforme já se afirmou, realmente não se trata de monocristal e nem de Raman polarizado, os dois subpicos adicionais demonstraram ser suficientes para o ajuste.

6.3. Espectros Raman versus Altas Pressões –

Os espectros Raman a altas pressões, com variação de pressão de 0.0 GPa a 7.22 GPa, foram obtidos por meio de um monocromador triplo de um espectrômetro, marca Jobin-Yvon, modelo T64000, usando como acessório um microscópio de platina com movimento manual convencional utilizando as objetivas de 10x na maioria das medidas com a DAC. A calibração da pressão aplicada, assim como a determinação da mesma sobre cada amostra, foi feita através dos deslocamentos das linhas de luminescência do rubi, e o processo utilizado para os cálculos destas pressões está descrito no Apêndice C. Uma célula de pressão tipo bigorna de diamante da marca, Diacell B-05 - Diacell Lever DAC – Maxi, Lever Arm Driven Optical Cell do **easyLab Technologies Ltd** foi empregada nas medidas Raman. Uma mistura na proporção 2:1 de metanol-etanol serviu como transmissor de pressão média. As gaxetas utilizadas, com diâmetro de 10 mm e com câmara de amostra com 120 μm , foram feitas em aço T310 . A linha de excitação usada foi a 514.5 nm de um laser de argônio-criptônio com uma potência média de 5 mW. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Nesta segunda etapa somente a região onde se concentram os picos Raman das amostras foi investigada. A região analisada foi de 30cm^{-1} a 1000cm^{-1} . Lembrando que a primeira etapa de medidas que foi realizada conforme está descrito na seção 6.1, desse capítulo.

A apresentação dos espectros representativos do PT e do PST10 sinterizadas a 600°C por 8 h, em função da pressão estão dispostas da seguinte forma neste trabalho: Figura 6.1-12 Espectros Raman da amostra de PT com 0% de Samário em sua evolução com a pressão no intervalo de 0.0 GPa à 5.3 GPa;

Figura 6.1-13 Espectros Raman do "soft mode" da amostra de PT com 0% de Samário em sua evolução com a pressão no intervalo de 0.0 GPa a 5.3 GPa e

Figura 6.1-14 Espectros Raman da amostra de PST10 em sua evolução com a pressão (compressão) no intervalo de 0.0 GPa a 7.22 GPa. Espectros Raman do "soft mode" da amostra de PST10 em sua evolução com a pressão (compressão) no intervalo de 0.0 GPa a 7.22 GPa.

Com as finalidades de: observar a evolução estrutural através dos espectros com a pressão, calcular os valores de P_C (a pressão crítica ou de transição) ou mesmo de obter uma estimativa de intervalo para esses valores, em que ocorre a transição no material, calcular os valores de $\partial\omega/\partial P$ e assim verificar também a influência dos aditivos sobre todos esses valores, utilizou-se medidas de espalhamento Raman a altas pressões.

Para isto, variou-se a pressão, partindo-se da temperatura ambiente e pressão em $P=0.0\text{GPa}$, até uma pressão de $P=7.22\text{GPa}$, sendo esta a máxima pressão possível aplicada na amostra PST10. Os espectros escolhidos como representativos foram os dos pós de PT (puro) e de PST10. Considerando-se o espectro de referência do PT (puro) da Figura 6.1-1, à temperatura e pressão ambiente, pode se observar que todos os modos ópticos obtidos em nossas medidas representados nas Figura 6.1-12 e Figura 6.1-14 (à esquerda) são referentes à fase tetragonal do PT, concordando com os dados da Figura 6.1-1 e conseqüentemente com o que há na literatura através dos trabalhos de Burns e Scott.

De acordo com as regras de seleção, todos os modos vibracionais devem tornar-se Raman inativos para pressões superiores à da transição tetragonal (ferroelétrica) para a cúbica (paraelétrica). Pode ser observado na Figura 6.1-14

que todos os modos estão sofrendo um alargamento gradual com o aumento da pressão. Este efeito também ocorre acentuado devido ao aumento da concentração de Samário. Alguns modos devem desaparecer completamente na respectiva faixa de P_C de cada amostra, como consequência da transição de fase estrutural. Analisando-se somente o “*soft mode*”, E (1TO), na região em torno de 40cm^{-1} a 90cm^{-1} é possível verificar que este modo se desloca para regiões de menor frequência, com o aumento de pressão e de concentração de Samário.

Os valores obtidos para P_C das amostras de PT e PST podem ser estimados a partir das figuras de todos os espectros como sendo aquele valor de pressão para o qual o “*soft mode*” desaparece. No entanto, esses valores também podem ser calculados através do ajuste linear dos valores dos quadrados de frequência versus pressão. Isto foi feito, e esses valores estão representados na Figura 6.1-25.

Não foi possível verificar o comportamento dos espectros para valores mais próximos e após a transição por questões experimentais, uma vez que as gaxetas não suportaram pressões acima dos valores registrados e que acabaram por deformar-se, impedindo a realização de medida. Apesar desta dificuldade, foi possível fazer-se, através de extrapolação uma estimativa dos valores de P_C com boa concordância com a literatura, conforme pode ser visto na Figura 6.1-25 e, da mesma maneira obtivemos os valores de $\partial\omega/\partial P$ para os modos em geral e para o “*soft mode*”.

Registramos que há uma boa concordância entre os nossos valores e os da literatura, tanto para temperatura como para pressão com dopagem 0% de samário.

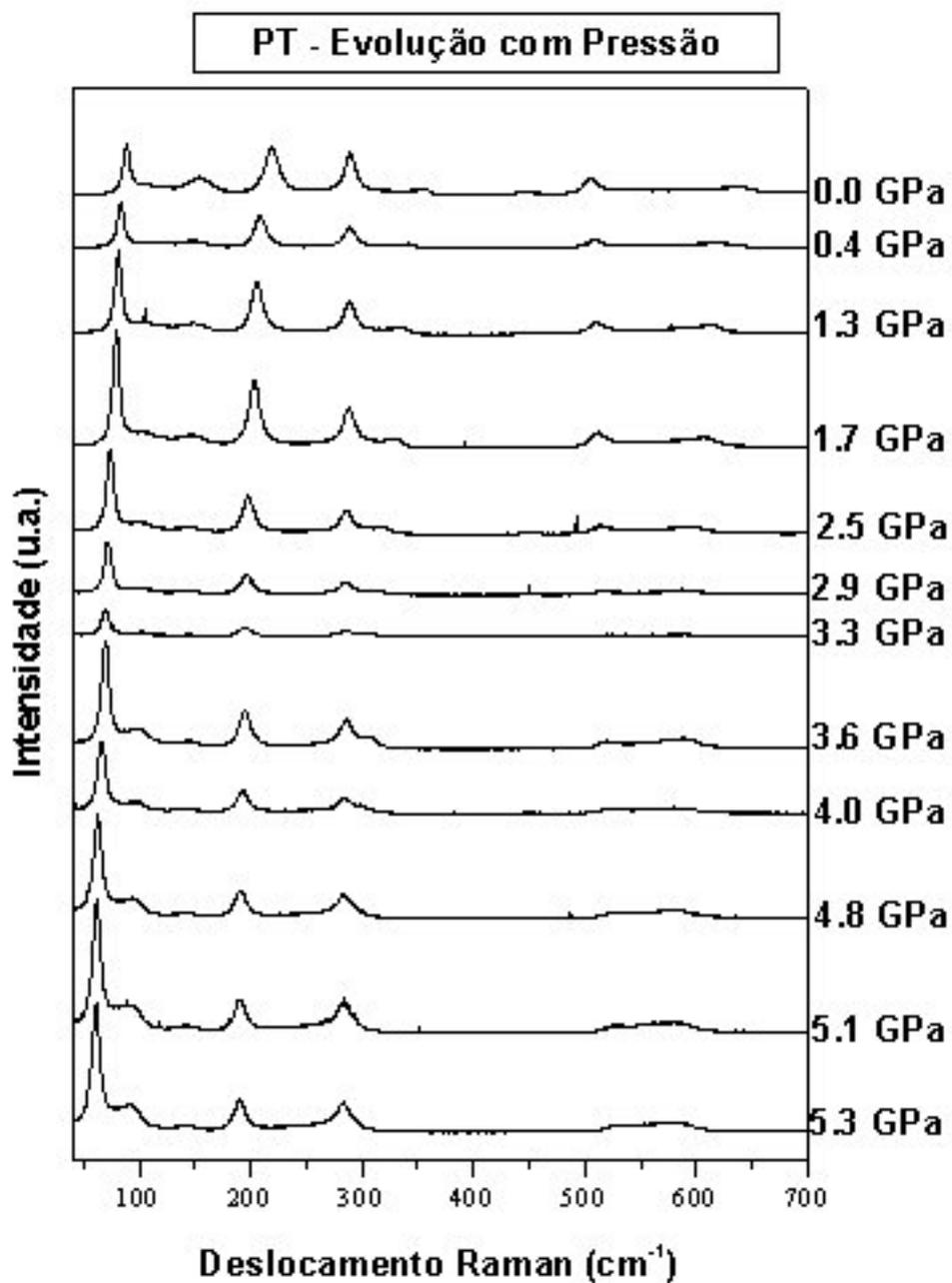


Figura 6.1- 12 Espectros Raman da amostra de PT com 0% de Samário em sua evolução com a pressão no intervalo de 0.0 GPa à 5.3 GPa.

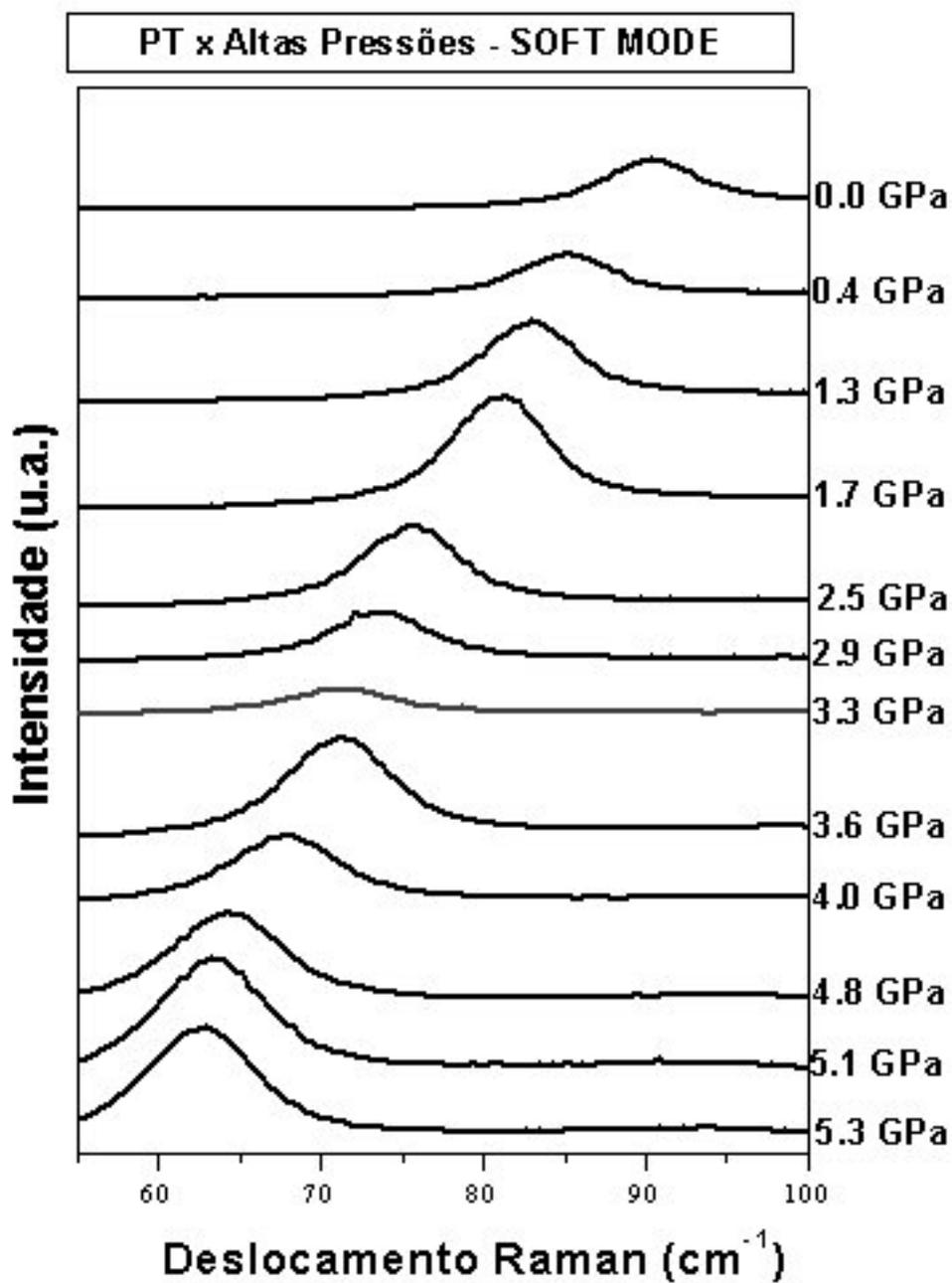


Figura 6.1- 13 Espectros Raman do “soft mode” da amostra de PT com 0% de Samário em sua evolução com a pressão no intervalo de 0.0 GPa a 5.3 GPa.

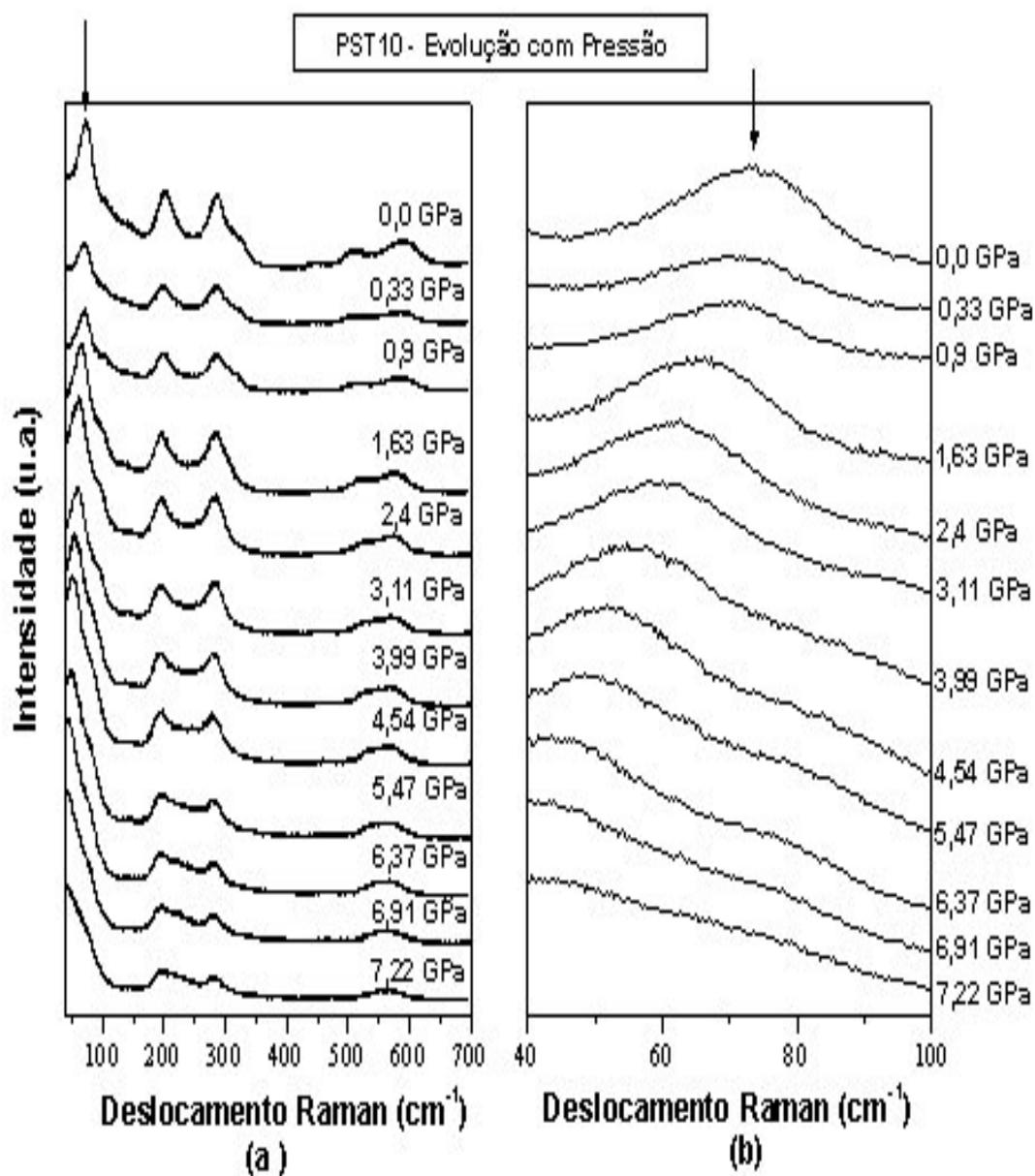


Figura 6.1- 14 (a) Espectros Raman da amostra de PST10 em sua evolução com a pressão (compressão) no intervalo de 0.0 GPa à 7.22 GPa, (b) Espectros Raman do “soft mode” da amostra de PST10 em sua evolução com a pressão (compressão) no intervalo de 0.0 GPa à 7.22 GPa.

6.4. Análise Quantitativa dos Resultados –

A apresentação dos resultados de nossas estimativas tem a seguinte ordem: Figura 6.1-15 Espectros Raman completos do PT, PST04, PST08 e PST10 em sua evolução com a concentração de Samário e à temperatura ambiente; Figura 6.1-16 Valores de frequência em função da concentração de samário (0%, 4%, 8% e 10%) para os modos do PbTiO_3 estudados neste trabalho; Figura 6.1-17 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PT, a $T=300\text{K}$, $P=0.0\text{GPa}$ em função da concentração de Samário; Figura 6.1-18 Valores ajustados de frequência com temperatura para todos os modos do PT puro, acompanhados de ajuste linear no intervalo de 100K a 523K ; Figura 6.1-19 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PT (puro) a $P=0.0\text{GPa}$, em função da temperatura; Figura 6.1-20 Valores ajustados de frequência com pressão para todos os modos do PT puro, acompanhados de ajuste linear no intervalo de 0.0GPa a 5.3GPa ; Figura 6.1-21 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PST10, a $T=300\text{K}$, em função da pressão; Figura 6.1-22 Comportamento dos coeficientes das curvas de frequência com temperatura em função da concentração de samário, para o “soft mode”, no intervalo de temperatura de 100K a 523K . A curva é somente um guia para os olhos; Figura 6.1-23 Comportamento dos coeficientes das curvas de frequência com pressão em função da concentração de samário, para o “soft mode”, para o intervalo de pressão de 0.0GPa a 7.2GPa ; Figura 6.1-24 Quadrado da frequência do "soft mode" do PT, PST04, PST08 e PST10 em função da temperatura, para determinação do intervalo da Temperatura Crítica (T_C) ou Temperatura de Curie de acordo com a Concentração de Samário e comparado com a literatura; Figura 6.1-25 Ajuste linear do Quadrado da frequência do soft mode do PT, PST04,

PST08 e PST10 em função da Pressão para determinação da Pressão Crítica (P_C) e de acordo com a Concentração de Samário; Figura 6.1-26 Largura Total a Meia Altura (FWHM) do soft mode em função da concentração de Samário: em sua evolução com a temperatura (figura acima), e em sua evolução com a pressão (figura abaixo); Figura 6.1-27 Espectros de Luminecência do Titanato de chumbo para 4%, 8% e 10% de samário no intervalo de 530 nm a 750 nm.

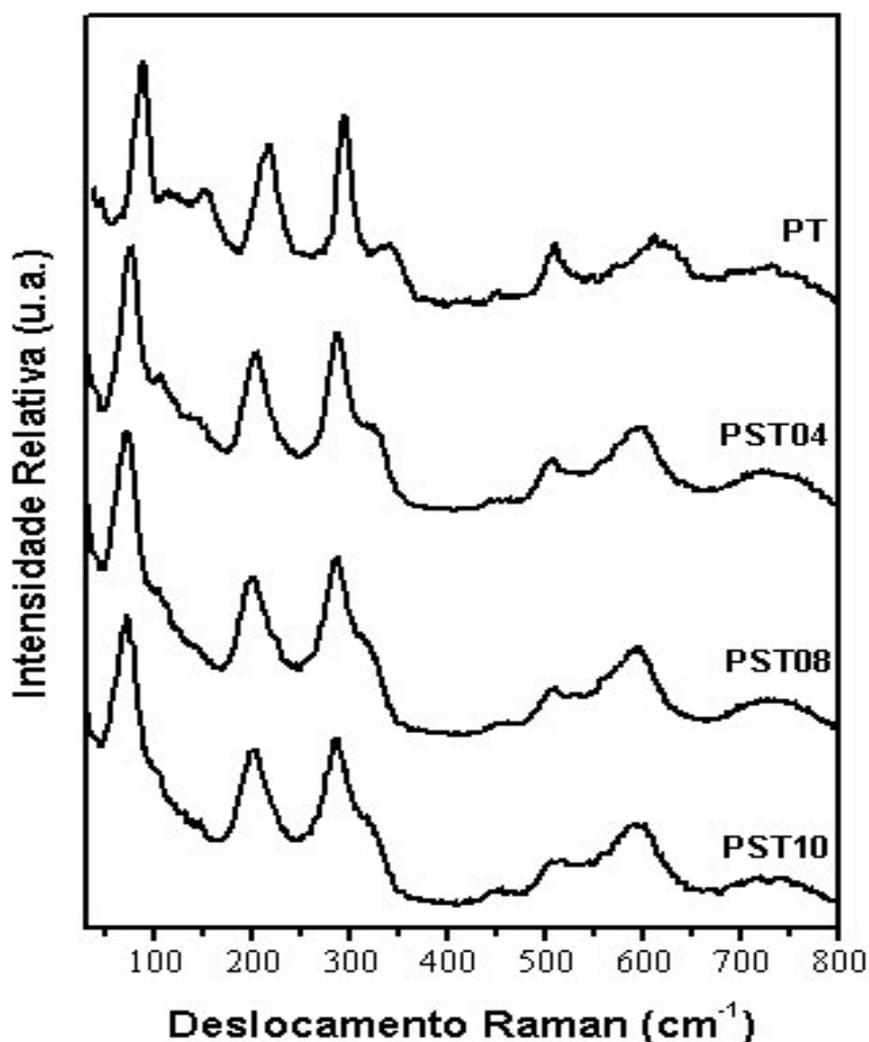


Figura 6.1- 15 Espectros Raman completos do PT, PST04, PST08 e PST10 em sua evolução com a concentração de Samário e à temperatura ambiente.

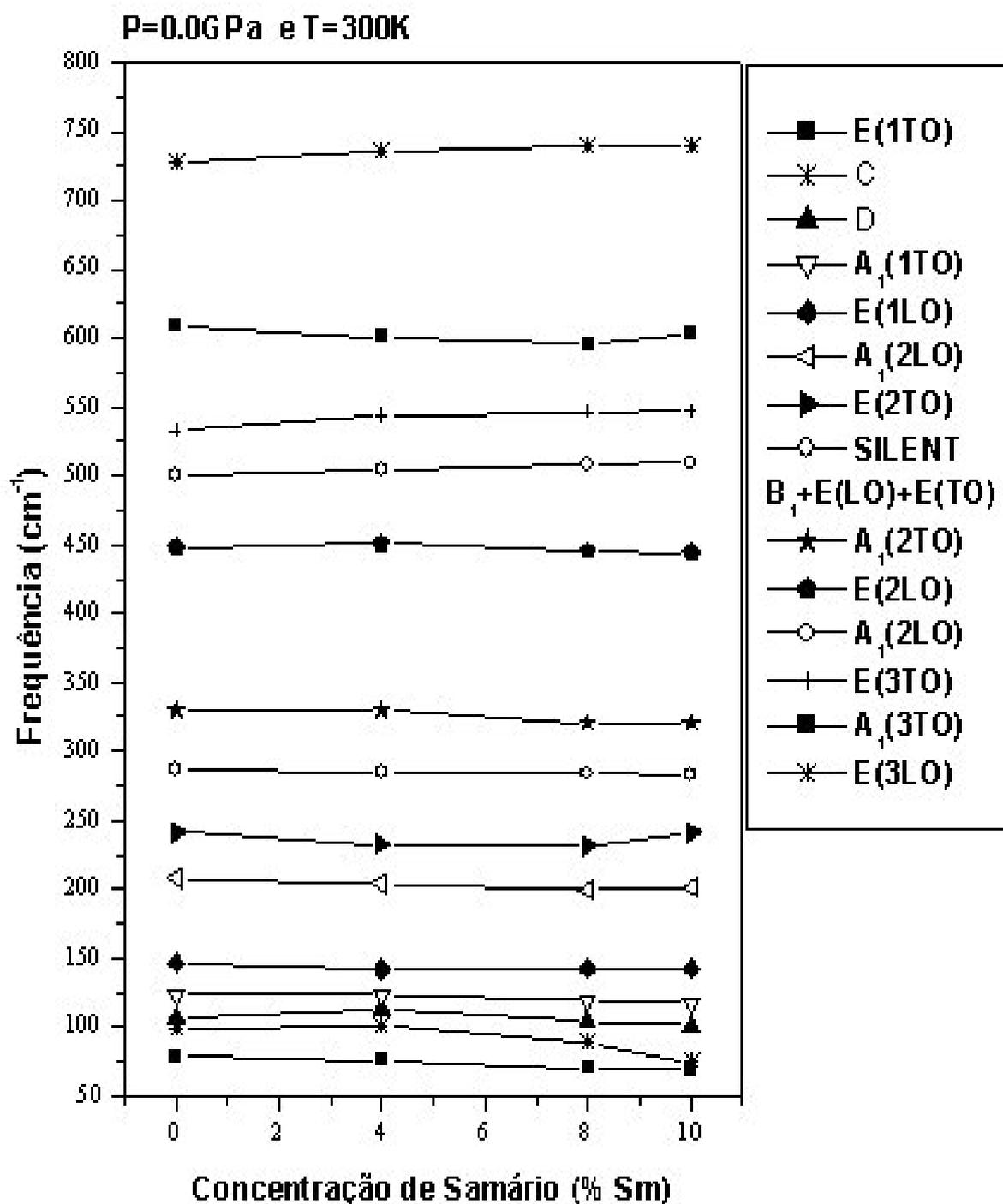


Figura 6.1- 16 Valores de freqüência em função da concentração (0%, 4%, 8% e 10%) de samário para os modos estudados neste trabalho.

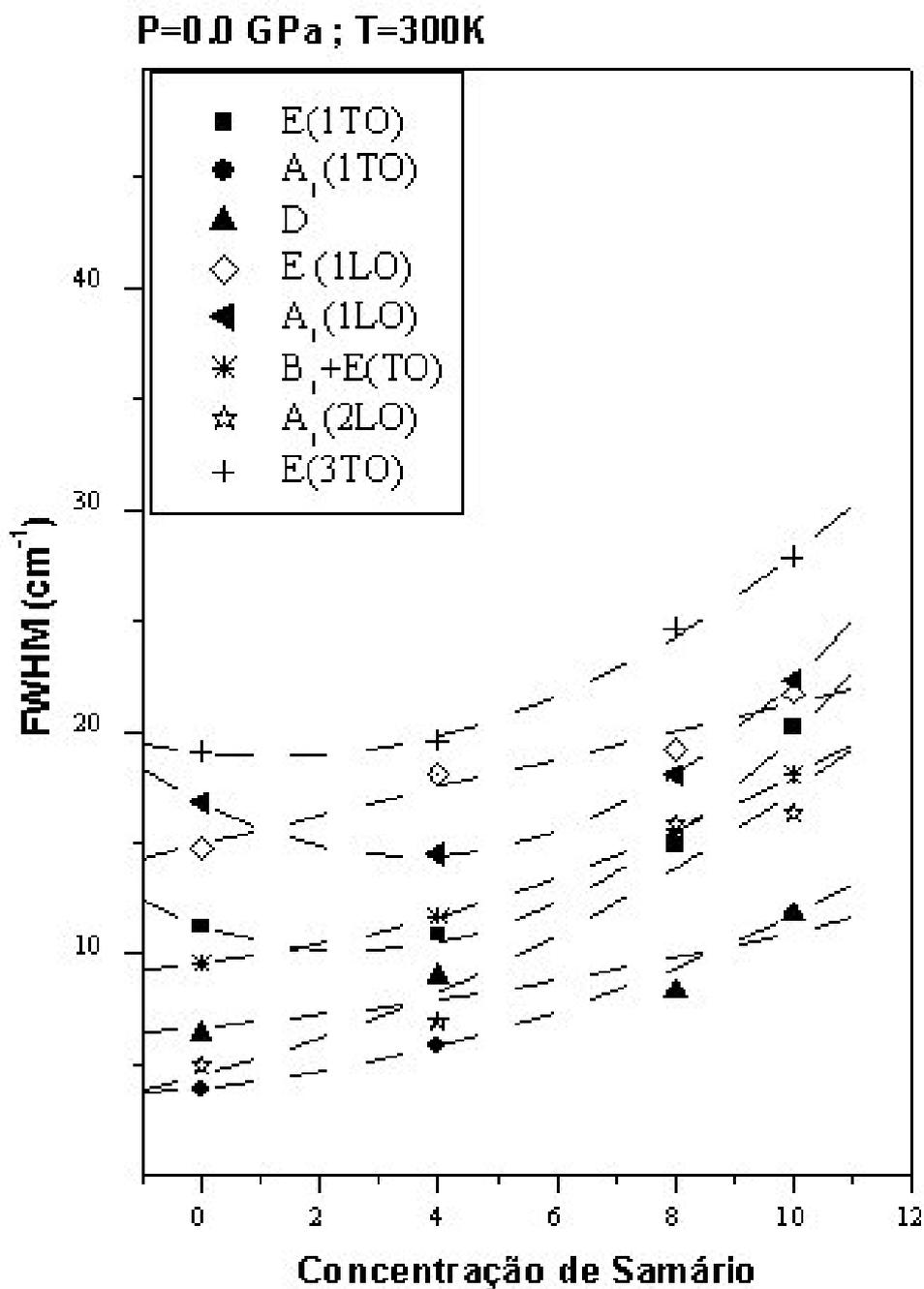


Figura 6.1- 17 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PT, a T=300K, P=0.0GPa em função da concentração de Samário.

Todos os modos dos espectros Raman do PT, PST04, PST08 e PST10, podem ser identificados e devidamente ajustados nos espectros da Figura 6.1-15; vemos que o aspecto geral dos espectros continua o mesmo. Observa-se que há um suave alargamento dos picos à medida que aumentamos a concentração de Samário, isso indica que a incorporação de Samário ocorre ao longo desse aumento de dopagem, mesmo que suavemente.

Não há mudanças muito significativas dos valores de frequências dos modos com a concentração de Samário, com $P=0.0\text{GPa}$ e $T=300\text{K}$, de acordo com a Figura 6.1-16, para esses valores de concentração (0%, 4% 8% e 10%), isso indica que a incorporação de Samário não é muito acentuada. As pequenas mudanças observadas, em particular as dos modos transversais ópticos, são diminuições atribuídas ao acoplamento desses modos com o “soft mode” E (1TO), gerando um amortecimento. A variação de frequência do “soft mode” nessa figura é de 78.6 cm^{-1} para 68.6 cm^{-1} . Exatamente, a partir do valor de 300K onde iniciamos a região de alta temperatura, observamos o aparecimento de mais dois picos, de valores 99.3 cm^{-1} e 105.9 cm^{-1} , tal como previsto por Seong M. Cho e Hyun M. Jang [88], e já citado aqui na seção 6.2 desse Capítulo de Resultados.

O comportamento geral da Largura Total a Meia Altura (FWHM) em função da concentração de Samário pode ser observado na Figura 6.1-17, onde vemos que para alguns modos dessas amostras de PST, a FWHM que é diretamente proporcional ao Fator de Amortecimento, aumenta com a concentração de Samário. Isso é esperado uma vez que consideramos que com o aumento de Samário, aumenta a desordem na rede, modificando assim as constantes de força associadas às vibrações entre os átomos, de acordo com a expressão da constante de amortecimento $\gamma(T)$ da seção 5.4.

Na Figura 6.1-18 podemos observar os valores ajustados de freqüência com temperatura para todos os modos do PT (puro), acompanhados de ajuste linear no intervalo de 100K a 523K. Embora, tenhamos constatado que o aumento de temperatura nas amostras de PT causa grande desordem (e conseqüente aumento na dificuldade de ajuste das freqüências dos modos), por esse motivo, buscamos trabalhar no referido intervalo, que se situa antes da região de transição, onde há maior desordem. Nesse intervalo observamos de maneira geral, uma diminuição dos valores de freqüência com a temperatura, especialmente para os modos transversais ópticos devido ao acoplamento desses com o “soft mode”, tal como já foi referido anteriormente. Dessa maneira através de ajuste linear pode-se obter os coeficientes $\partial\omega/\partial T$, que se encontram sumarizados, na Tabela 1.

A Figura 6.1-19 mostra para o PT (puro) a variação da Largura Total a Meia Altura (FWHM) com a temperatura, para alguns modos, observando-se que o aumento de temperatura induz um aumento na FWHM, e conseqüentemente no fator de amortecimento $\gamma(T)$, de acordo com a expressão da constante de amortecimento $\gamma(T)$ da seção 5.4.

Os valores de freqüência em função da pressão, acompanhados dos referidos ajustes lineares no intervalo de 0.0GPa a 5.29GPa, estão mostrados na Figura 6.1-20 para todos os 12 (doze) modos normais previstos por Burns & Scott. Uma diminuição dessas freqüências com o aumento de pressão é observada, sobretudo para os modos TO. Uma diminuição de 343.1 cm^{-1} para 256.0 cm^{-1} é observada para o modo $A_1(2TO)$ que “cruza” o modo SILENT. Na faixa de freqüência estudada, nenhum pico novo é observado. Os valores de $\partial\omega/\partial P$ calculados através do ajuste linear se encontram sumarizados na Tabela 3.

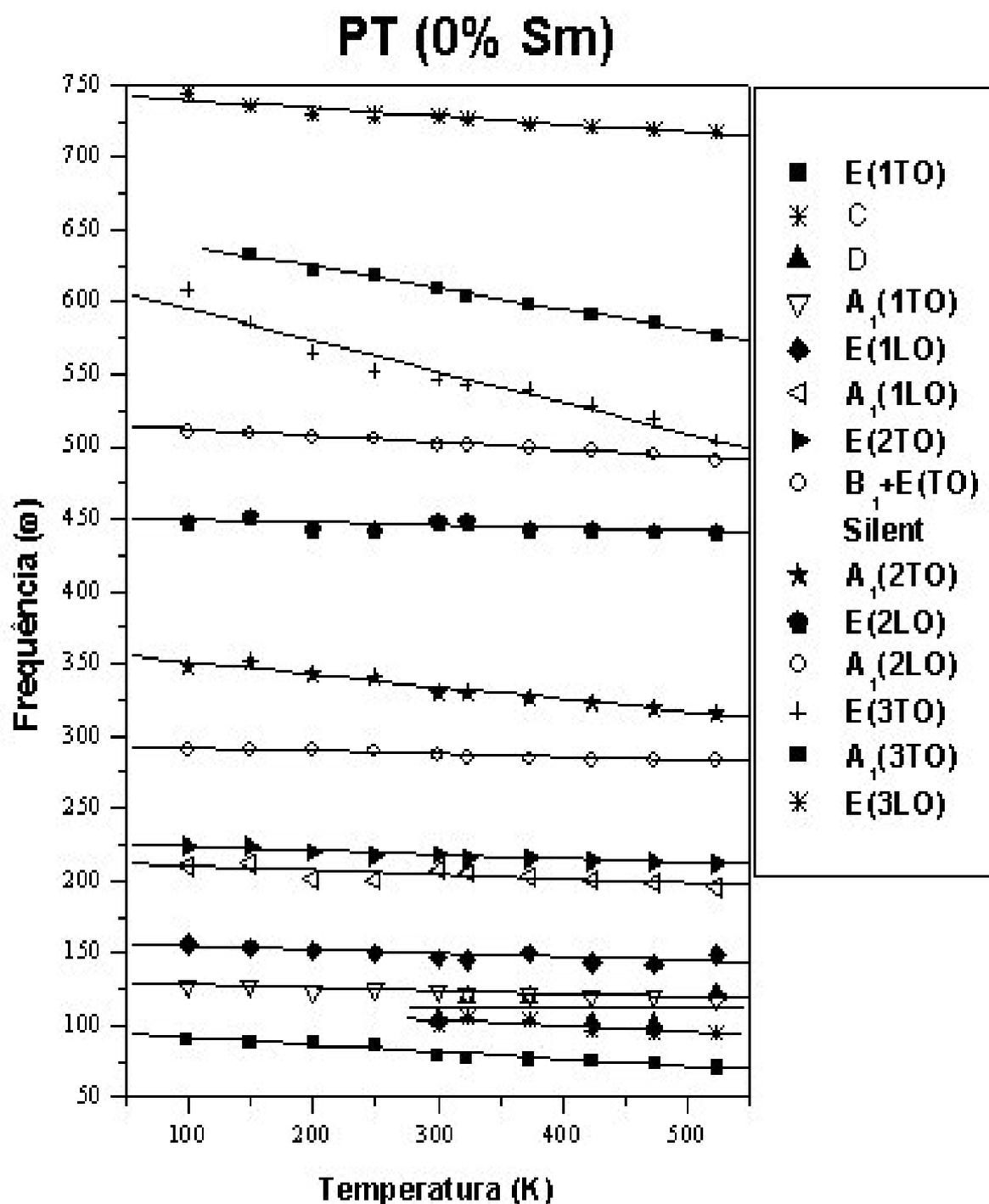


Figura 6.1- 18 Valores ajustados de freqüência com temperatura para todos os modos do PT puro, acompanhados de ajuste linear no intervalo de 100K a 523K.

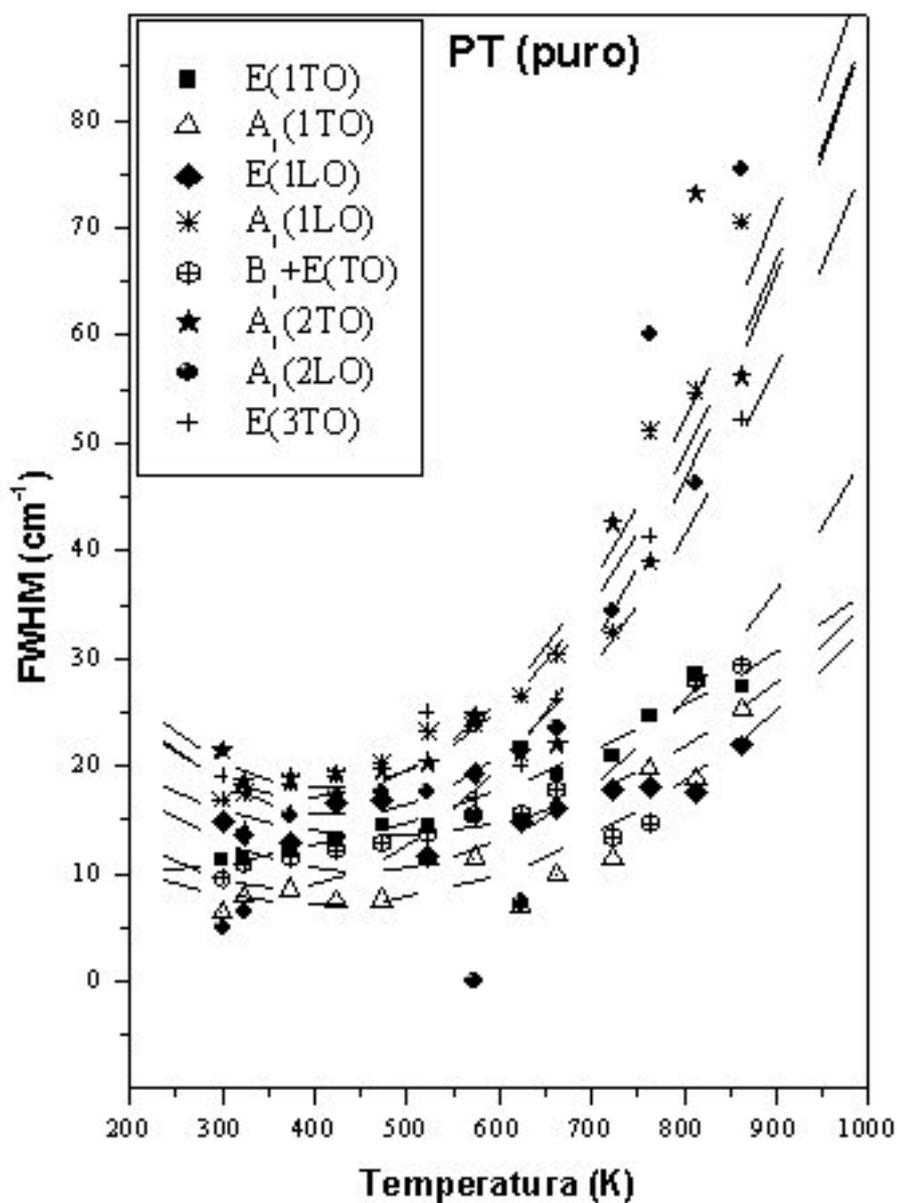


Figura 6.1- 19 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PT (puro) a $P = 0.0 \text{ GPa}$, em função da temperatura.

PT (0% Sm)

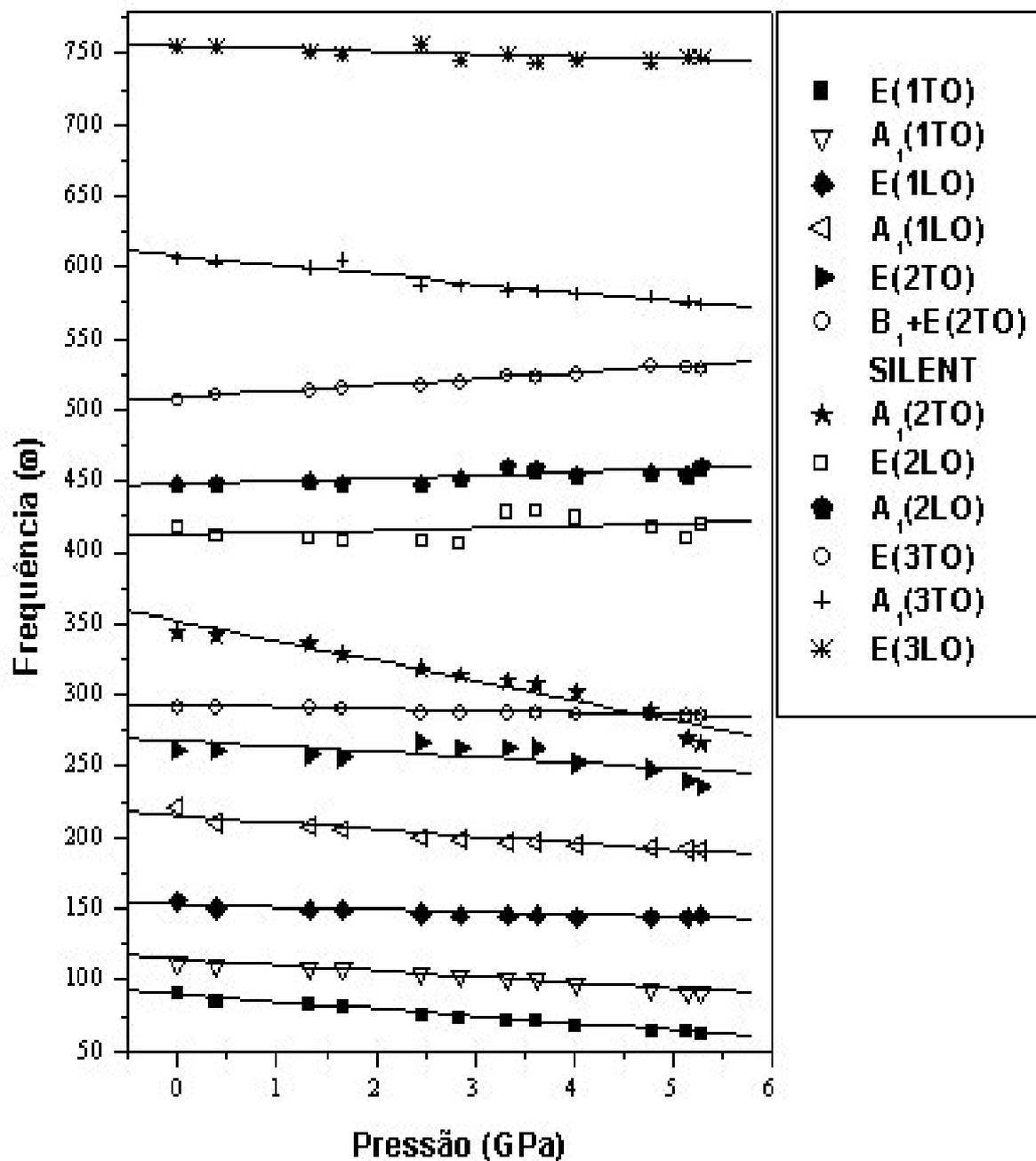


Figura 6.1- 20 Valores ajustados de frequência com pressão para todos os modos do PT puro, acompanhados de ajuste linear no intervalo de 0.0GPa a 5.3GPa.

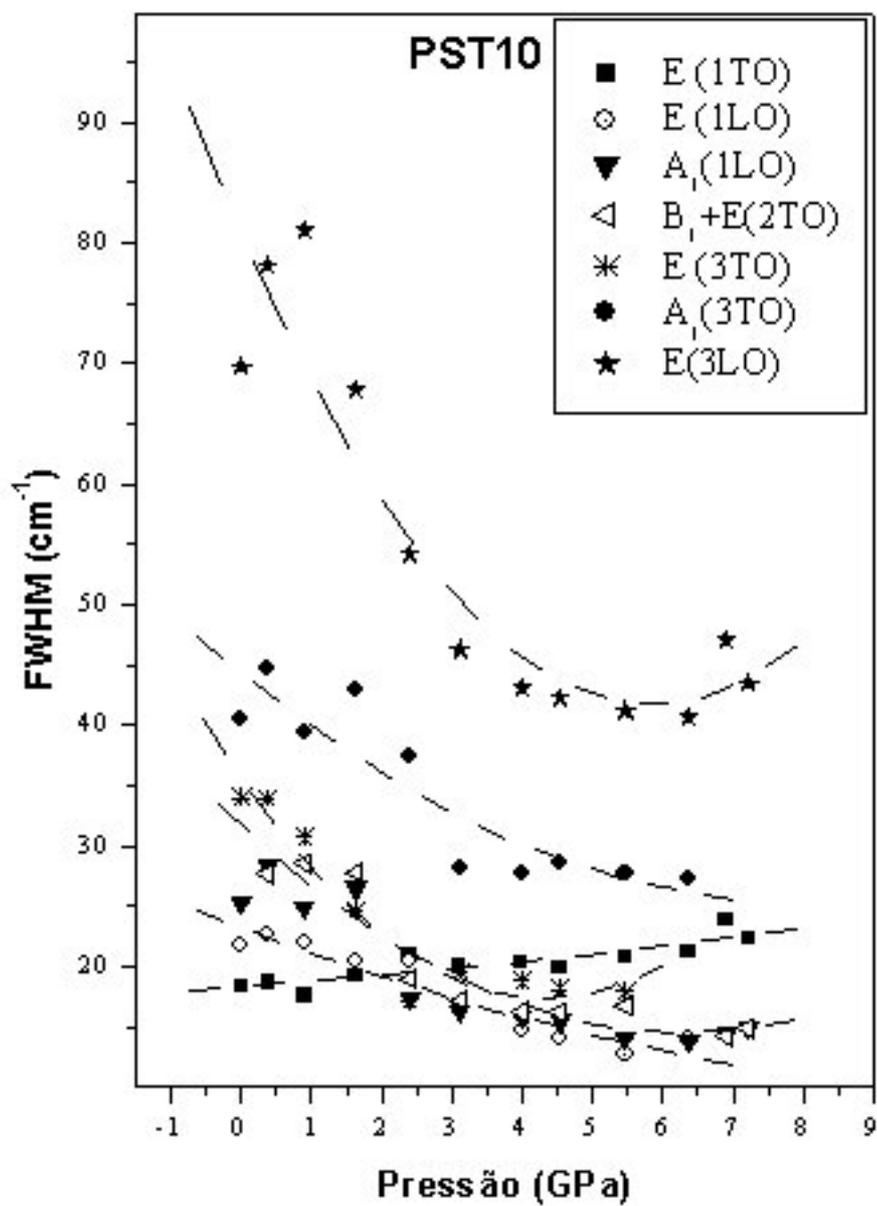


Figura 6.1- 21 Largura Total a Meia Altura (FWHM) de alguns modos do PST10, a T=300K, em função da pressão.

Tabela 1 Valores calculados de $\partial\omega/\partial T$ através de ajuste linear, para todos os modos estudados de acordo com a concentração de Samário.

Modo	ω <i>(cm^{-1})</i>	0% $\partial\omega/\partial T$ <i>(cm^{-1}/K)</i>	4% $\partial\omega/\partial T$ <i>(cm^{-1}/K)</i>	8% $\partial\omega/\partial T$ <i>(cm^{-1}/K)</i>	10% $\partial\omega/\partial T$ <i>(cm^{-1}/K)</i>
E (1TO)	95,7	- 0,049	- 0,04	- 0,05	- 0,06
A₁(1TO)	129,5	- 0,02	- 0,02	- 0,02	0,0005
E (1LO)	156,6	- 0,03	- 0,02	- 0,02	- 0,03
A₁(1LO)	212,7	- 0,03	- 0,05	- 0,05	- 0,05
E (2TO)	225,7	- 0,03	- 0,03	0,02	- 0,01
Silent	293,2	- 0,02	- 0,02	- 0,02	- 0,02
A₁(2TO)	359,2	- 0,09	- 0,06	- 0,06	- 0,08
E (2LO)	450,5	- 0,02	0,03	- 0,02	- 0,03
A₁(2LO)	496,2	- 0,05	- 0,03	- 0,02	- 0,03
E (3TO)	515,9	- 0,22	- 0,24	- 0,03	- 0,01
A₁(3TO)	616,1	- 0,15	- 0,12	- 0,12	- 0,12
E (3LO)	744,3	- 0,05	- 0,05	- 0,03	- 0,05

Tabela 2 Valores calculados de $\partial\omega/\partial T$ através de ajuste linear, para os modos estudados de acordo com a função da frequência em termos da temperatura, onde $\partial\omega/\partial T^1$ são os resultados desse trabalho e, $\partial\omega/\partial T^2$ referem-se ao trabalho de Burns e Scott [87]

Modo	$\partial\omega/\partial T^1$ ($\times 10^{-1}$)	$\partial\omega/\partial T^2$ ($\times 10^{-1}$)
E (1TO)	- 0,49	-0,48
A₁(1TO)	-0,21	-0,69
E (1LO)	-0,25	-0,18
A₁(1LO)	-0,31	-0,68
E (2TO)	-0,28	-0,64
Silent	-0,21	-0,24
A₁(2TO)	-0,86	-0,91
E (2LO)	-0,19	
A₁(2LO)	-0,46	-0,47
E (3TO)	-2,16	
A₁(3TO)	-1,46	-1,41
E (3LO)	-0,55	-1,1

Tabela 3 Valores calculados de $\partial\omega/\partial P$ através de ajuste linear, para todos os modos estudados de acordo com a concentração de Samário.

Modo	ω <i>(cm^{-1})</i>	0% $\partial\omega/\partial P$ <i>(cm^{-1}/GPa)</i>	4% $\partial\omega/\partial P$ <i>(cm^{-1}/GPa)</i>	8% $\partial\omega/\partial P$ <i>(cm^{-1}/GPa)</i>	10% $\partial\omega/\partial P$ <i>(cm^{-1}/GPa)</i>
E (1TO)	90,3	- 5,08	- 5,03	- 4,66	- 4,25
A₁(1TO)	112,2	- 4,10	- 5,35	- 5,16	- 5,15
E (1LO)	155,3	- 1,65	- 1,06	0,33	0,8
A₁(1LO)	220,7	- 4,8	- 2,72	- 1,7	- 1,26
E (2TO)	261,0	- 3,8			
Silent	291,1	- 1,2	- 1,42	- 1,72	- 0,62
A₁(2TO)	343,1	- 13,9	- 9,29	- 9,12	- 6,16
E (2LO)	416,9	1,5	- 6,4	- 6,4	- 5,07
A₁(2LO)	447,0	2,04	- 6,4	- 6,4	- 5,07
E (3TO)	506,5	4,34	5,69	6,4	5,38
A₁(3TO)	605,4	- 6,28	- 4,68	- 3,9	- 2,88
E (3LO)	754,8	- 1,86	2,92	4,49	4,75

Tabela 4 Valores calculados de $\partial\omega/\partial P$ através de ajuste linear, para os modos estudados de acordo com a função da frequência em termos da pressão, onde $\partial\omega/\partial P^A$ refere-se ao trabalho de J.A.Sanjurjo *et al* [93], $\partial\omega/\partial P^B$ são os resultados desse trabalho e $\partial\omega/\partial P^C$ referem-se ao trabalho de F.Cerdeira *et al* [94].

Modo	$\partial\omega/\partial P^A$ (cm^{-1}/GPa)	$\partial\omega/\partial P^B$ (cm^{-1}/GPa)	$\partial\omega/\partial P^C$ (cm^{-1}/GPa)
E (1TO)	- 5,8 ± 0,2	- 5,1	- 6 ± 0,2
A₁(1TO)	- 6,97 ± 0,5	- 4,1	- 5,5 ± 0,5
E (2TO)	- 2,3 ± 1	- 3,8	- 4,3 ± 1
B₁ + E	- 1,38 ± 0,4	- 1,2	- 1,5 ± 0,3
A₁(2TO)	- 15,17 ± 0,5	- 13,9	-11,5 ± 0,8
E (3TO)	7,14 ± 1	4,3	4,9 ± 0,5
A₁(3TO)	- 16,9 ± 2	- 6,3	- 24,0 ± 2
E (3LO)	1,36 ± 0,5	- 1,8	- 5,8 ± 0,2

Observamos desta feita, na Tabela 4, uma importante comparação, com excelente concordância dos valores de $\partial\omega/\partial P$ calculados nesse trabalho com os valores encontrados na literatura nas referências de J.A.Sanjurjo *et al* [93] e F.Cerdeira *et al* [94]. Vemos na Figura 6.1-20 que os valores de frequência apresentam um comportamento menos desordenado quando comparados com a variação da frequência com a temperatura.

Os valores de $\partial\omega/\partial T$ e $\partial\omega/\partial P$ obtidos por ajuste linear, somente para o “soft mode”, em função da concentração de Samário, são apresentados na Figura 6.1-22 e Figura 6.1-23, respectivamente. Nessas figuras, as curvas são apenas guias para os olhos.

A Figura 6.1-24 mostra o quadrado da frequência do “soft mode” do PT, PST04, PST08 e PST10 em função da Temperatura, para determinação da Temperatura Crítica (T_C) ou Temperatura de Curie de acordo com a Concentração de Samário. A temperatura crítica T_C pode ser determinada através da espectroscopia Raman, como sendo a temperatura na qual “soft mode” desaparece, de acordo com W.R. Cochran [95]. Devido à grande desordem decorrente do aumento da temperatura e aumento de concentração de Samário, apenas uma estimativa desses intervalos de temperatura de transição foi feita. Esta estimativa dos valores de T_C foi feita através do ajuste linear dos dados representados na Figura 6.1-24, onde consideramos apenas o intervalo de 100K a 500K. Os valores estimados para a região de temperatura de transição encontram-se na Tabela 5. Tal como esperado, os intervalos estimados de T_C para as amostras de PST diminuem com o aumento da concentração de Samário.

Os valores do quadrado da frequência em função da pressão, e da concentração de Samário, para as amostras de PT, PST04, PST08 e PST10, no

intervalo de 0.0GPa a 7.22GPa, acompanhados dos respectivos ajustes lineares, somente para o "soft mode", fornecendo valores para Pressão de Transição (P_C), encontram-se na Figura 6.1-25. Observamos que com relação à pressão crítica de transição da fase ferroelétrica tetragonal–paraelétrica cúbica (P_C), os resultados de espectroscopia Raman mostram que P_C , obtido por cálculo através de ajuste linear, com boa aproximação dos resultados da literatura, de valor $P_C=12.1$ GPa, é praticamente independente da concentração de samário. A transição ocorre em torno de 10 GPa para todas as concentrações.

Na Figura 6.1-26, são mostrados os valores da Largura Total a Meia Altura (FWHM) do "soft mode" em função da concentração de Samário: em sua evolução com a temperatura (figura superior), e em sua evolução com a pressão (figura inferior). Observa-se que aumentos de temperatura e pressão induzem aumentos de FWHM com aumentos da concentração de Samário. Nota-se também, através dessa figura a diferença entre os efeitos de variação de temperatura e pressão, nos valores de FWHM referidos. Com temperatura temos um claro aumento de desordem dos átomos enquanto enquanto que a pressão associa ao sistema um maior confinamento dos átomos, como esperado.

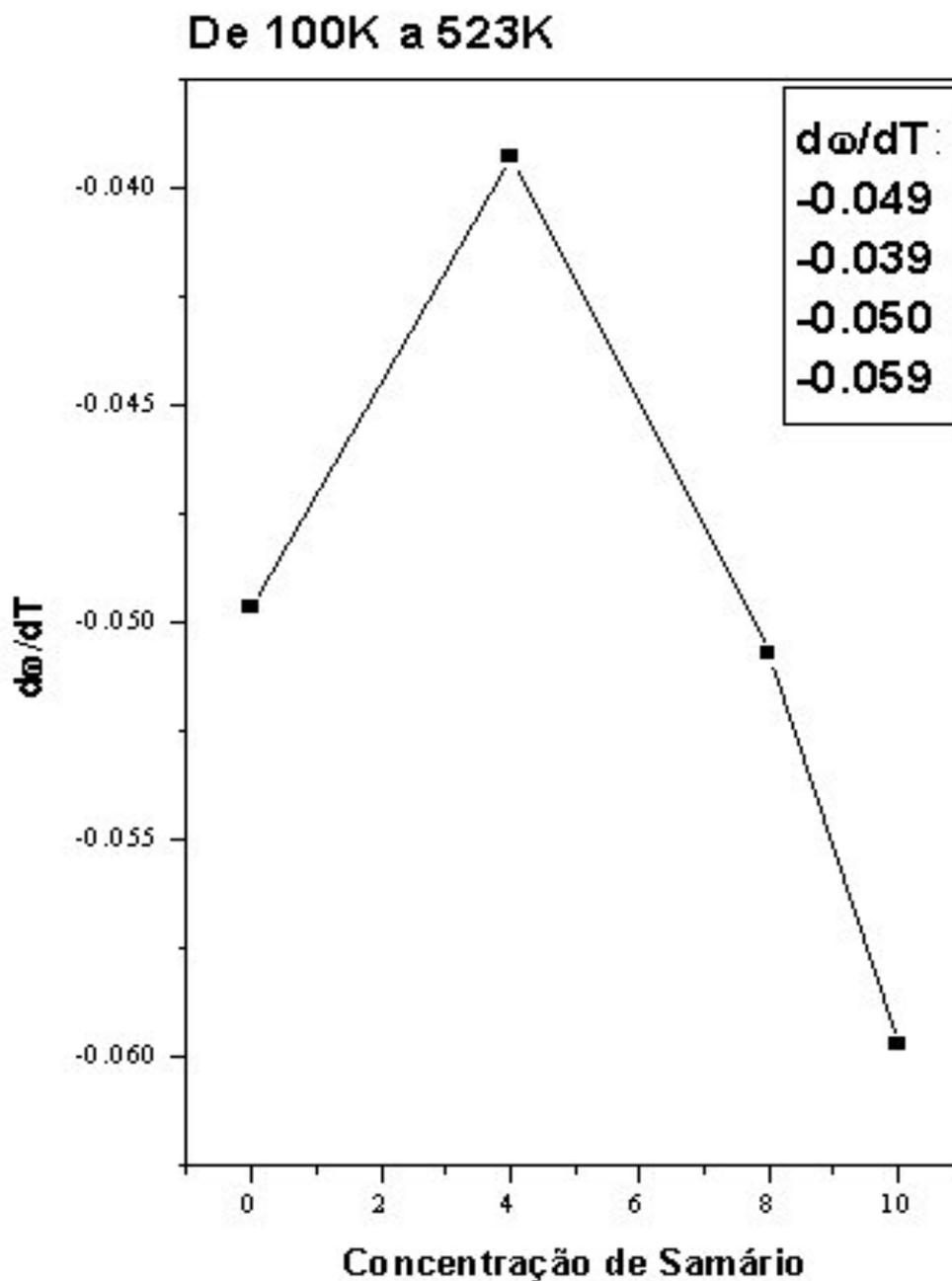


Figura 6.1- 22 Comportamento dos coeficientes das curvas de frequência com temperatura em função da concentração de samário, para o “soft mode”, no intervalo de temperatura de 100K a 523K. A curva é somente um guia para os olhos.

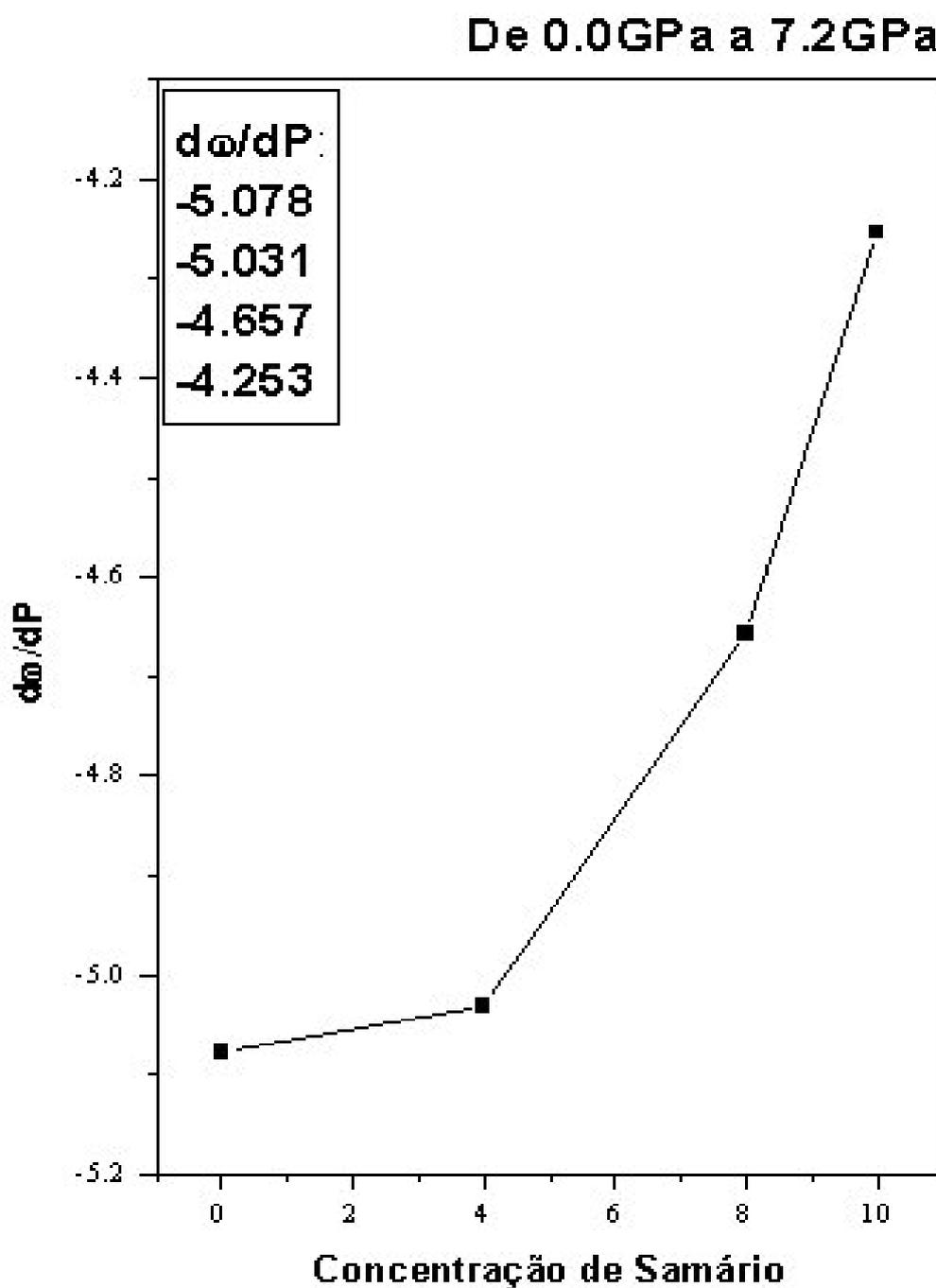


Figura 6.1- 23 Comportamento dos coeficientes das curvas de frequência com pressão em função da concentração de samário, para o “soft mode”, para o intervalo de pressão de 0.0GPa a 7.2GPa.

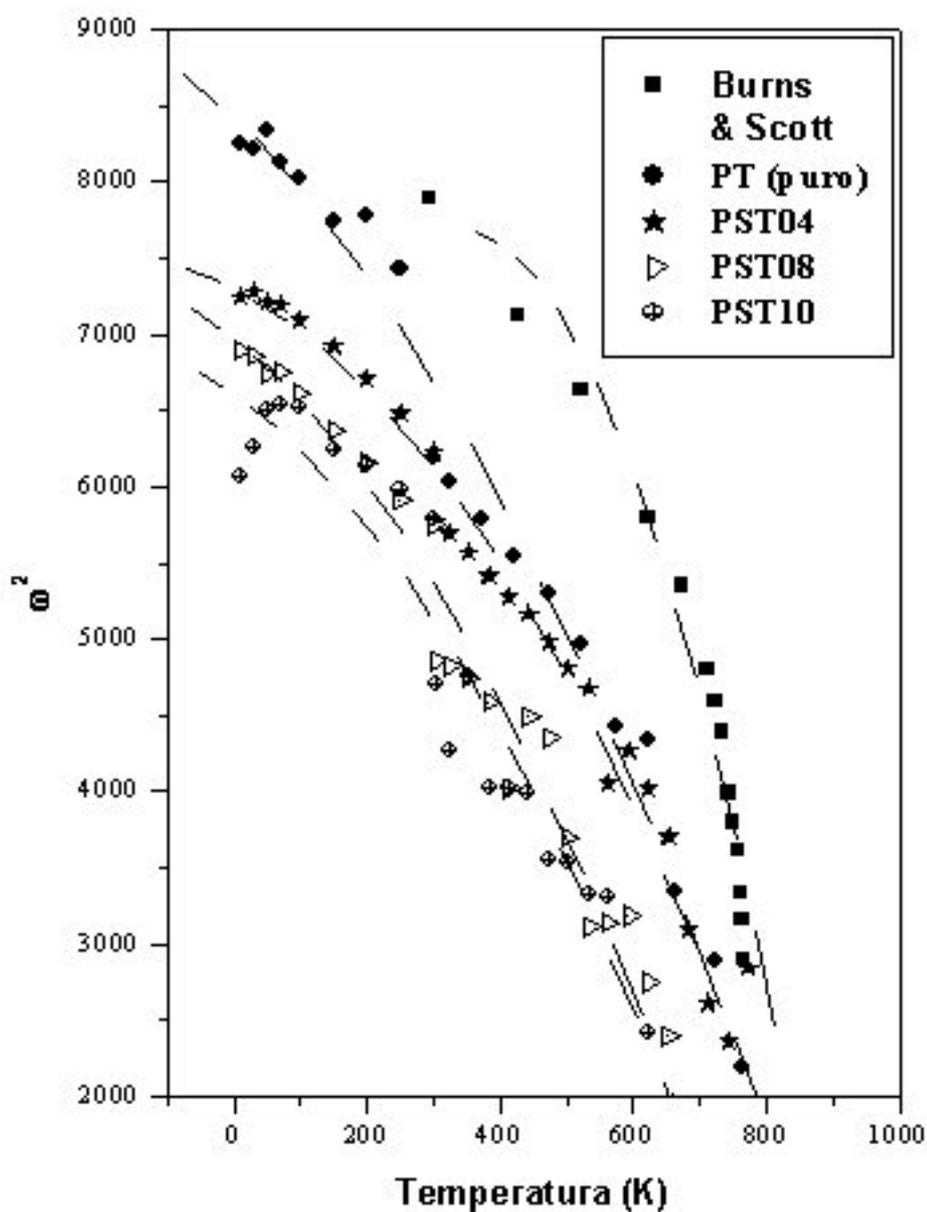


Figura 6.1- 24 Quadrado da frequência do "soft mode" do PT, PST04, PST08 e PST10 em função da temperatura, para determinação do intervalo da Temperatura Crítica (T_C) ou Temperatura de Curie de acordo com a Concentração de Samário e comparado com os dados extraídos das figuras existentes na literatura de Burns & Scott [86].

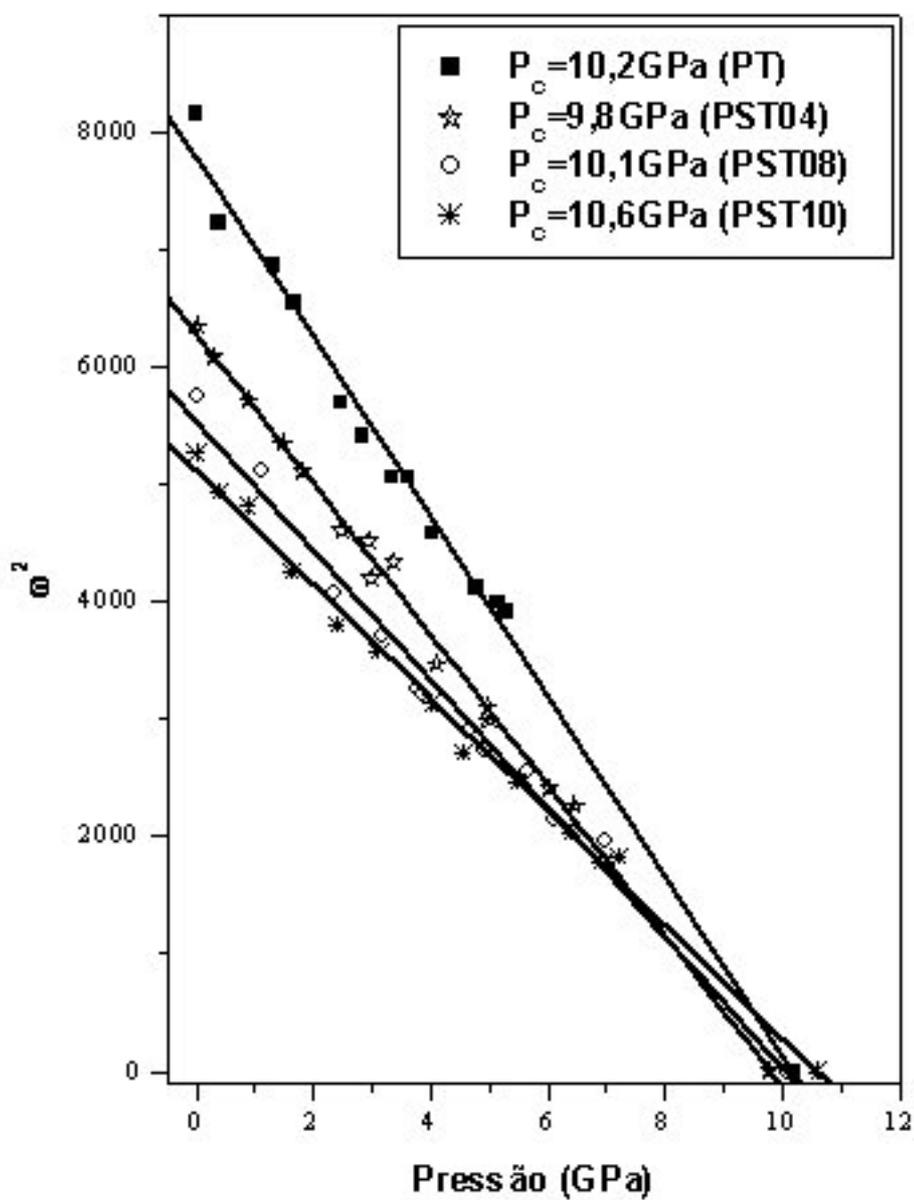


Figura 6.1- 25 Ajuste linear do Quadrado da frequência do “soft mode” do PT, PST04, PST08 e PST10 em função da pressão para determinação da Pressão Crítica (P_c) e de acordo com a concentração de Samário.

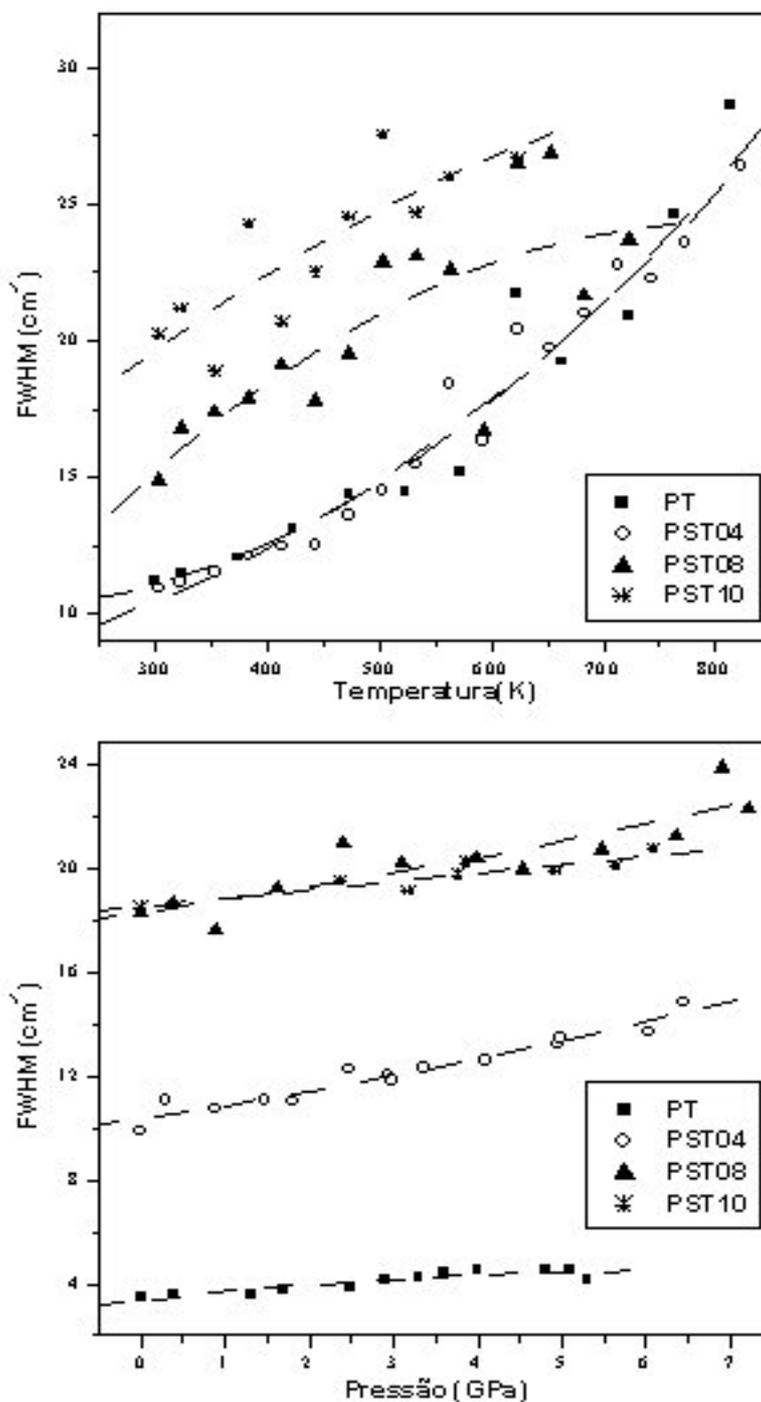


Figura 6.1- 26 Largura Total a Meia Altura (FWHM) do soft mode em função da concentração de Samário: em sua evolução com a temperatura (figura acima), e em sua evolução com a pressão (figura abaixo).

Tabela 5 Intervalos de valores da Temperatura de **Transição de Fase Ferro-Paraelétrica** de acordo com a concentração de Samário nas amostras de PT.

Samário (%mol)	Pressão Crítica (P_C) (GPa)	Intervalo da Temperatura de Transição de Fase Ferro- Paraelétrica ($^{\circ}\text{C}$)
PT (puro)	10,2	~ 490
PST04	9,8	440 – 470
PST08	10,1	410 – 450
PST10	10,6	290 – 350

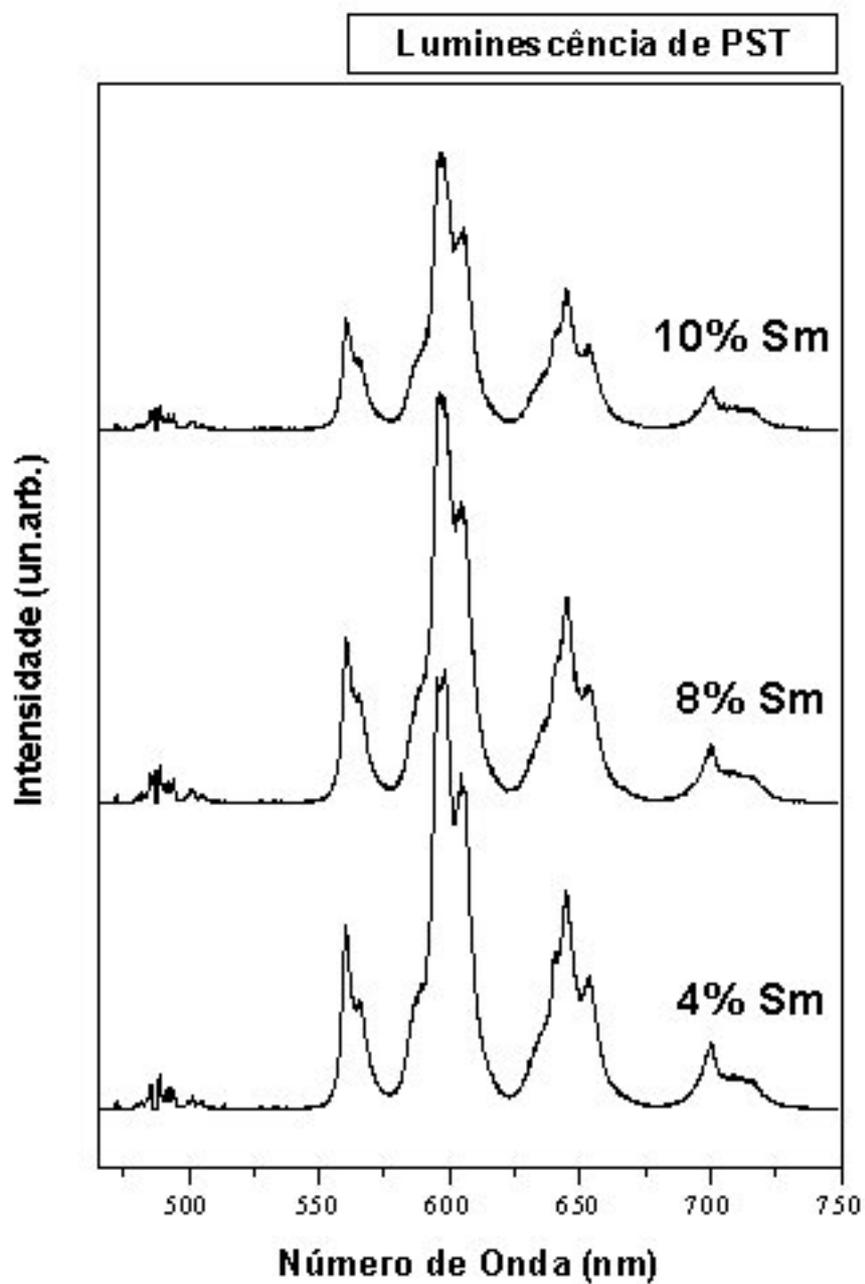


Figura 6.1- 27 Espectros de Luminescência do Titanato de chumbo para 4%, 8% e 10% de samário no intervalo de 530nm a 750 nm.

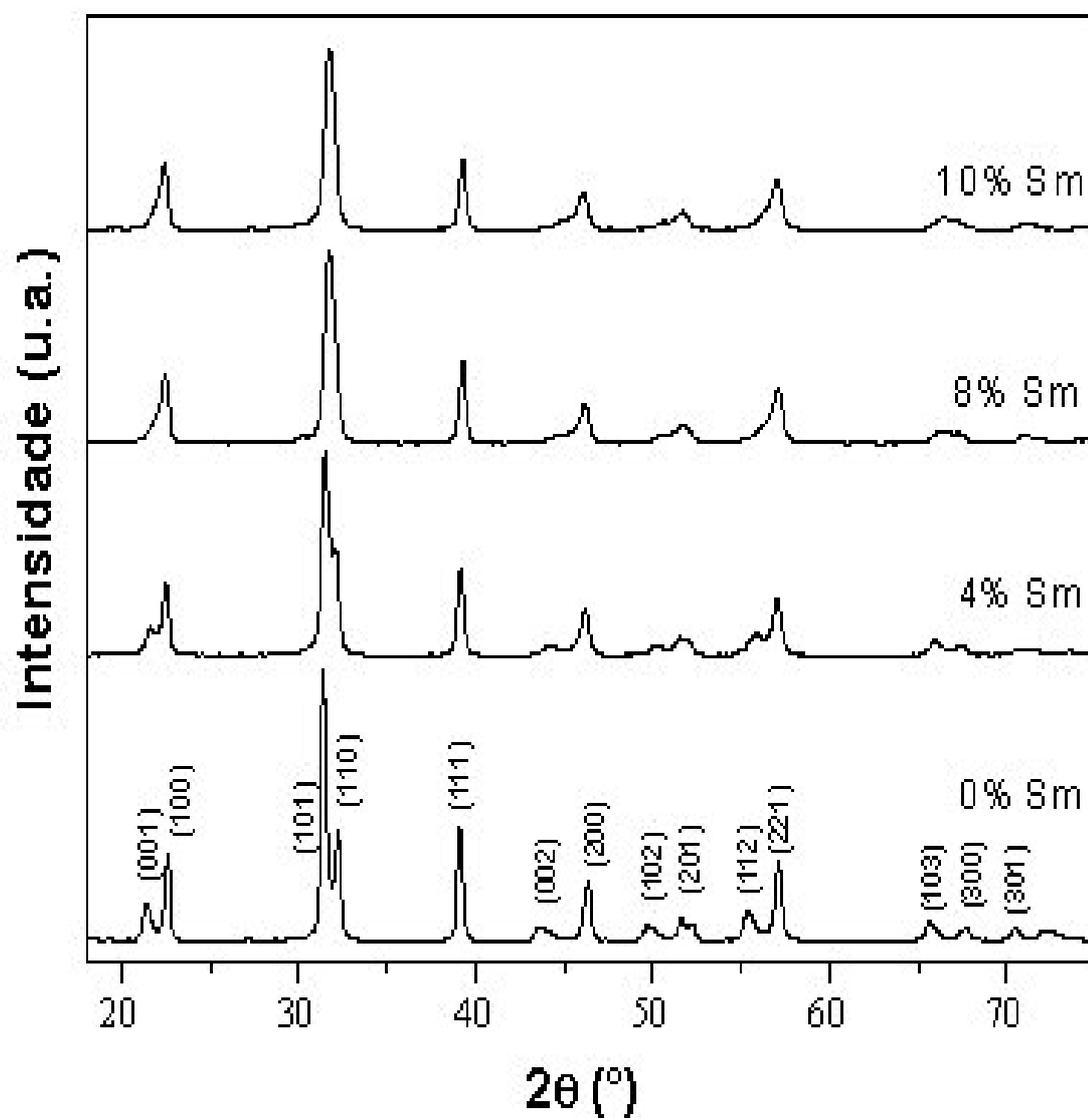


Figura 6.1- 28 Difratoogramas de DRX das amostras de PT, PST04, PST08 e PST10, em sua evolução com a concentração de Samário.

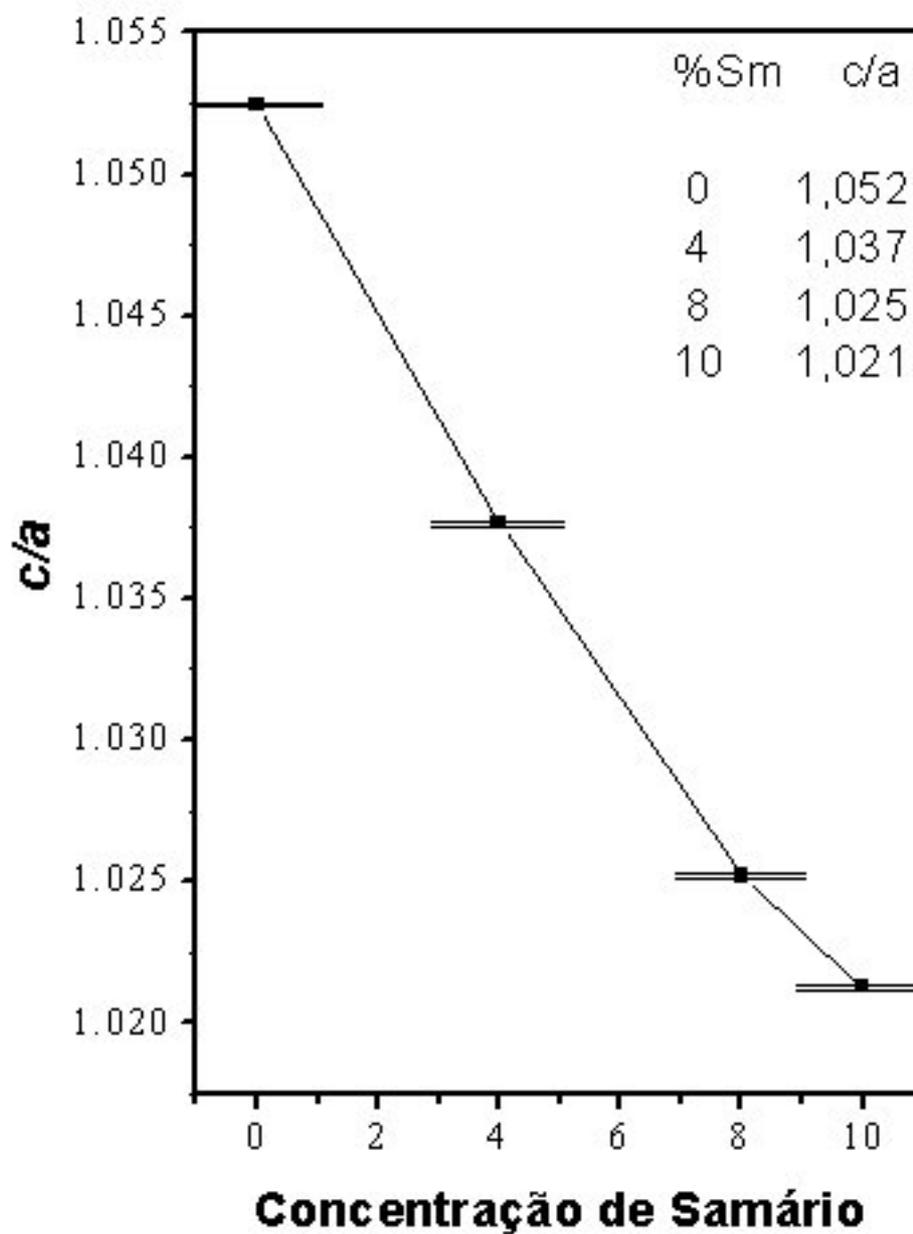


Figura 6.1- 29 Razão entre os parâmetros de rede "c" e "a" das amostras de PT(puro), PST04, PST08 e PST10.

Através da Figura 6.1-27, pode-se observar que a intensidade da fotoluminescência é muito maior que a intensidade Raman. Observa-se também que o aspecto geral dos espectros de luminescência do PT de acordo com a concentração de Samário, para o PST04, PST08 e PST10, não muda. No entanto, neste trabalho, o interesse é a desordem estrutural do PT e não o comportamento da fotoluminescência deste como função da concentração de Samário. Uma provável investigação futura seria da fotoluminescência do PT em função da temperatura, pressão e linha de excitação.

De acordo com a Figura 6.1-28 dos difratogramas de Raios-X das amostras de PT, PST04, PST08 e PST10, observou-se uma estrutura típica perovskita para todas as concentrações de Samário. Não foi verificada a presença de nenhuma fase indesejada como a fase pirocloro, por exemplo. É possível identificar as fases cristalinas nas amostras, sendo esta cúbica ou tetragonal, de acordo com a concentração de Samário. De acordo com os dubletos (001)/(100) e (101)/(110) é possível observar a formação da estrutura tetragonal para o PT (puro). Para as amostras PST04, PST08 e PST10 observa-se uma sobreposição da referidas estruturas (tetragonal e cúbica) muito provavelmente devido à mudança lenta de tetragonal para cúbica, o que é verificado através da diminuição dos picos 001 e 110, que não estão presentes na fase cúbica no PST10.

Conforme nos referimos na introdução deste trabalho, segundo o já citado trabalho de Shirane e Pepinsky [96], por intermédio de estudos por difração de nêutrons, verificaram que a estrutura cristalina do PT à temperatura ambiente é tetragonal e que na temperatura de transição T_C , a constante de tetragonalidade c/a desse material é igual a 1,00. No entanto, a 20°C há uma forte distorção tetragonal com c/a sendo igual a 1,064. O parâmetro de rede a , aumenta

suavemente com o aquecimento, enquanto que diminui o parâmetro c e por consequência, a razão c/a . Com a aproximação da temperatura de transição T_C os parâmetros c e a sofrem mudanças, mas, exatamente em T_C , eles mudam abruptamente, de modo que em consequência de tais mudanças a estrutura torna-se cúbica. Considerando que o volume da célula unitária diminui abruptamente devido à transição, então o coeficiente de expansão linear é negativo abaixo de T_C .

Na Figura 6.1-29 estão representados os valores da constante de tetragonalidade c/a do PT em função da concentração de Samário. Através desses resultados observa-se de modo claro a influência do aumento da concentração de Samário no início da transição de fase de tetragonal para cúbica. Observa-se uma diminuição no fator de tetragonalidade, tendendo ao valor 1,00 com o aumento de Sm indicando que o material está evoluindo em direção à fase cúbica.

7 - Conclusões e Sugestões–

Neste trabalho foi feito um estudo detalhado do comportamento do espectro de fônons em amostras de PbTiO_3 puro e dopado com 4%, 8% e 10% de Sm frente a variações de temperatura desde 10 K até 800 K e pressões hidrostáticas de até 7 GPa. A técnica principal usada neste trabalho foi o Espalhamento Raman e a escolha do material deve-se ao fato que a adição de um íon de terra rara, que possui propriedades ópticas bem conhecidas, a um material com propriedades eletro ópticas extremamente interessantes como o PbTiO_3 pode conduzir a resultados que podem ampliar o leque de aplicações tecnológicas do mesmo. Como resultado deste trabalho, as seguintes conclusões podem ser traçadas:

1 - Embora a rede do PT consiga absorver até 10% de samário como impureza, o que foi comprovado na preparação das amostras por E.C.Paris e colaboradores [43], mesmo em sua máxima concentração o espectro de emissão oriundo das transições eletrônicas entre os níveis $^5\text{D}_2 - ^6\text{H}_{5/2}$ do íon Sm^{3+} não é modificado. Esse resultado indica que as propriedades ópticas do PT: Sm são independentes do nível de dopagem seguramente até 10%, à temperatura ambiente.

2 - Com relação à pressão crítica de transição da fase ferro-paraelétrica (P_C), os resultados de espectroscopia Raman mostram que P_C é praticamente independente da concentração de samário. A transição ocorre em torno de 10 GPa para todas as concentrações.

3 - Com relação à temperatura de transição da fase ferro-paraelétrica (T_C), os resultados de espectroscopia Raman mostram que T_C diminui com o aumento da dopagem, embora a obtenção dos valores de T_C não seja precisa uma vez que o espalhamento Raman, por ser uma técnica que sonda desordem de curto alcance, é muito sensível aos efeitos de desordem química e estrutural. A transição da fase tetragonal ferroelétrica, onde há 12 modos ativos no espalhamento Raman, para a fase cúbica paraelétrica, onde os modos vibracionais não são ativos no espalhamento Raman, não acontece abruptamente. Mesmo para temperaturas acima de T_C , na fase cúbica determinada por difração de raios-X ou medidas de constante dielétrica, o espectro Raman mostra picos característicos da fase tetragonal, indicando desordem de curto alcance. Esse efeito é mais pronunciado para concentrações maiores, onde a desordem química e estrutural é maior.

4 - Das medidas das frequências em função da temperatura e da pressão hidrostática, foi possível determinar os coeficientes de temperatura e os coeficientes de pressão para a maioria dos modos vibracionais das amostras analisadas. Esses coeficientes foram obtidos através de um ajuste linear na faixa de temperatura aproximadamente entre 100 K e ($T_C - 100$ K). Esses coeficientes são importantes, pois servem como “guias” para determinação dos parâmetros dos potenciais de interação para as simulações teóricas e computacionais.

5 - Observou-se que para os modos de vibração com comportamento “normal”, isto é, cuja frequência aumenta com o aumento de pressão e diminui com o aumento de temperatura, os coeficientes de pressão e temperatura aumentam com a concentração do dopante Sm^{3+} , indicando que os efeitos de

desordem aumentam a anarmonicidade do potencial de interação entre os íons da rede.

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Realização de análise sobre o efeito de aplicação de pressão hidrostática nas amostras de PT dopadas com outros elementos terra rara como: Érbio, Lantânio, Praseodímio, Cálcio, Estrôncio, etc.

- Estudos com temperatura (alta e baixa) da fotoluminescência do PST e do PT com os elementos terras rara acima citados.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DOS MODOS

ATIVOS NO ESPALHAMENTO RAMAN

POR

TEORIA DE GRUPO

DETERMINAÇÃO DOS MODOS ATIVOS NO ESPALHAMENTO RAMAN POR TEORIA DE GRUPO

A.1. Estudo dos Modos Normais do PbTiO_3 por Teoria de Grupo –

Nesta seção fazemos uma breve descrição da estrutura cristalina do PbTiO_3 e um estudo dos modos normais de vibração. Através da Teoria de Grupo, vamos determinar como os 05(cinco) modos normais de vibração, para a estrutura cúbica do PT, opticamente inativos e como os 15(quinze) modos normais de vibração, para a estrutura tetragonal do PT, opticamente ativos distribuem-se, nas representações irredutíveis dos grupos espaciais O_h^1 e C_{4v}^1 , respectivamente. Devido à grande variedade de cristais moleculares e iônicos que podem ser estudados por Espectroscopia Raman, uma variedade de técnicas é necessária para tratar cada problema separadamente. Faremos aqui uma breve explanação sobre os fundamentos básicos de Teoria de Grupo e em seguida os aplicaremos ao caso do PT (fases cúbica e tetragonal) com auxílio das tabelas de caracteres de [48], onde foram resumidos por D.L.Rosseau, R.P.Bauman e S.P.S.Porto, os métodos de Teoria de Grupos pelos quais as simetrias dos modos normais de vibração, em um cristal, podem ser determinados; deste modo, apresentam-se ali uma série de tabelas para facilitar a rápida determinação das Regras de Seleção para as representações irredutíveis do grupo pontual ao qual pertence o cristal.

É possível, também, através das tabelas de caracteres da referência [48] algumas previsões para as atividades Raman e Infravermelho, como: quais são as possíveis geometrias de espalhamento que possibilitam a observação destes modos. Baseados em tabelas, com esses resultados, podemos escolher as

geometrias que nos permitem determinar a representação irredutível correspondente a cada um dos modos vibracionais. Para o nosso caso, tais geometrias tornam-se desnecessárias uma vez que trabalhemos como policristal.

A.1.1. Fundamentos de Teoria de Grupo –

A.1.1.1. Definição de Grupo –

Um conjunto de operações constitui um grupo se forem satisfeitas as seguintes condições [6]:

- 1 Se A e B forem elementos do grupo o produto AB também será elemento do grupo. Assim, se $AB = C$, C deve pertencer ao grupo.
- 2 A identidade (E) é um elemento do grupo. Se A é um elemento do grupo, $AE=EA=A$.
- 3 O inverso de uma operação do grupo é também uma operação do grupo. Se A é um elemento do grupo, $X=A^{-1}$ pertencerá ao grupo, de modo que $XA=A^{-1}A=E$.
- 4 Vale a lei associativa da multiplicação, $(AB)C=A(BC)$.

Grupos finitos são os que contêm um número finito de elementos; o número destes elementos é a ordem do grupo.

A.1.1.2. Simetria e Grupos de Ponto

Operações de simetria são definidas como transformações que levam um sistema a uma configuração indistinguível da original; cada operação está ligada a um elemento de simetria, por exemplo, uma rotação está associada a um eixo de rotação, uma reflexão está associada a um plano de reflexão, de modo que os elementos de simetria são entidades geométricas como linhas, planos ou pontos. Vejamos então, as operações de simetria e seus correspondentes elementos, que são representados pelos mesmos símbolos:

E Este é o símbolo da operação identidade na qual a molécula permanece inalterada.

Esta operação é definida como exigência da teoria de grupo.

C_n Rotações de $2\pi/n$, efetuadas no sentido anti-horário. São chamadas rotações próprias, pois através de seu eixo efetuam-se rotações que levam o sistema a uma

Configuração equivalente. C_3 , por exemplo é uma rotação de 120° e C_3^2 são duas C_3

Sucessivas, ou seja, uma rotação de 240° .

σ Reflexão num plano. Quando o eixo principal de rotação da molécula (eixo de rotação de maior ordem) estiver no plano, este é denominado vertical (σ_v), como no caso da H_2O , onde um plano é o da própria molécula e o outro perpendicular a ele, sendo o eixo C_2 a intersecção destes dois planos. Se o plano bissecta dois eixos C_2 , perpendiculares ao eixo principal, ele é denominado diagonal (σ_d); se for perpendicular ao eixo principal, ele é

denominado horizontal (σ_h). Por convenção o eixo principal está no eixo z (vertical). Esta operação leva cada átomo da molécula da posição inicial (x, y, z) para a posição final (x, y, -z).

- i Centro de inversão (ou de simetria), é uma reflexão através do ponto central da molécula. Corresponde a levar cada átomo da molécula, através do centro, a igual distância no outro lado, num ponto ocupado por átomo idêntico. Esta operação leva cada átomo da molécula de (x, y, z) para (-x, -y, -z).

- S_n Rotação imprópria ou rotação-reflexão, consiste de uma rotação de $2\pi/n$ num eixo seguida de reflexão num plano perpendicular a esse eixo. Este plano não precisa existir como elemento de simetria da molécula.

A combinação de operações de simetria de uma molécula, de modo que pelo menos um ponto dela permaneça estacionário constitui um grupo de ponto, tal combinação elimina os movimentos de translação da molécula, se os considerarmos estaremos tratando com o grupo espacial.

A.1.1.3. Representação Matricial de Grupos –

Um grupo pode ser representado por um conjunto de matrizes, onde cada matriz representa uma operação de simetria do grupo. Estas matrizes podem ser reduzidas, através de artifícios matemáticos até que ela fique em

forma de blocos, ou de elementos aranjados na (ou em torno da) diagonal principal. Dizemos então que a matriz está em sua forma irredutível. A importância de se representar um grupo através de matrizes está no fato de que as tabelas de caracteres, que fornecem as informações necessárias para o estudo de vibrações, descrevem somente os traços de representações irredutíveis. Lembrando que o traço de uma matriz é uma propriedade importante e invariante, mediante qualquer transformação de coordenadas que nela se efetue. A tabela de caracteres, como a vista no exemplo a seguir, consiste em quatro colunas e um número de linhas que varia em cada caso:

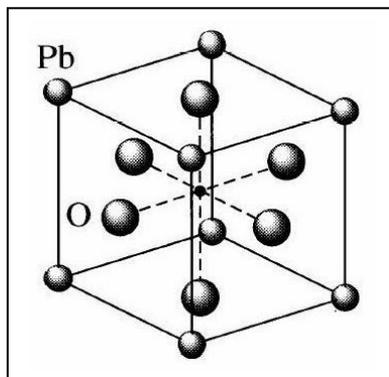
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_z, T_y), (R_z, R_y)$	$(x^2 - y^2) (xy), (xy, yz)$
$\chi(3 - d)$	3	0	-1		

A primeira coluna indica as representações irredutíveis do grupo, a Segunda a relação destas com os elementos de simetria do grupo, a terceira indica atividade no infravermelho e a última, se ocorre atividade Raman.

Neste exemplo, o grupo C_{3v} , com elementos de simetria E, $2C_3$ e $3\sigma_v$, apresenta os modos A_1 e Raman e Infravermelho ativos e o modo A_2 apenas Infravermelho ativo. Na verdade, para identificar as atividades Raman e Infravermelho de um determinado material basta possuir as informações cristalográficas e, identificando seu grupo espacial e respectivos grupos pontuais, consultar as tabelas de caracteres, de representações irredutíveis e de sítios cristalográficos aos quais os modos estão associados.

A.1.1.4. O Titanato de Chumbo fase cúbico–

Conforme figura, o PT na fase cúbica possui:



Os átomos de chumbo nos vértices, os de oxigênio nos centros das faces e o de titânio no centro da célula unitária. Na fase cúbica os átomos de oxigênio são indistinguíveis. Os elementos e operações de simetria para o PT cúbico são, de acordo com a figura e com que vimos de teoria de grupo:

- E A identidade que sempre existe;
- $6C_4$, $3C_4^1$ e $3C_4^3$, rotação pelo eixo que une os centros das faces. Os $C_4^2(=C_2)$ são considerados à parte;
- $3C_2(=C_4^2)$ gerados pelos C_4 anteriores;
- $6S_4$ ($3S_4^1$ e $3S_4^3$), com o C_4 coincidindo com os C_4 anteriores;
- $6C_2$ em torno do eixo que passa diagonalmente pelo centro de cada face;
- i , inversão através do átomo de titânio;
- $8S_6$, ($4S_6$ e $4S_6^5$), através do eixo (111). Estes eixos geram ainda $4S_6^2(=C_3)$, $4S_6^3(=C_2)$ e $4S_6^4(=C_3^2)$;
- $8C_3$ ($4C_3^1$ e $4C_3^2$), gerados pelos S_6 anteriores;
- $3\sigma_h$, cada um dos quais passando através da metade de dois eixos principais perpendiculares do cristal;

- $6\sigma_d$, dispostos em pares, cada par fazendo um ângulo de 45° com um dos σ_h anteriores.

De acordo com a tabela de caracteres [97], as operações descritas acima formam o grupo espacial O_h , ou $Pm3m$, e os sítios ocupados por cada elemento do PT apresenta-se na Tabela I, a seguir. Na tabela 32B de [48], encontramos as contribuições dos modos vibracionais de cada átomo do PT, que também estão na Tabela I.

Tabela I: Posições atômicas dos íons do PT e as representações irreduzíveis de cada íon para a fase cúbica

Íon	Simetria do sítio	Representações irreduzíveis
Pb	O_h	F_{1u}
Ti	O_h	F_{1u}
O	D_{4h}	$2F_{1u}+F_{2u}$

Somando-se as contribuições de cada um dos íons obtemos a representação do nosso material da seguinte maneira:

$$\Gamma_{total} = 4F_{1u} + F_{2u}$$

A tabela 32E de [48], mostra o modo acústico é F_{1u} , de modo só $3F_{1u}+F_{2u}$ transformam-se segundo as regras de seleção dos modos vibracionais, não sendo possível observar o F_{2u} na espectroscopia vibracional (sendo este um

modo “silent”, inativo no infravermelho e no Raman). As representações irreduzíveis classificadas segundo o tipo de atividade são mostradas na Tabela II.

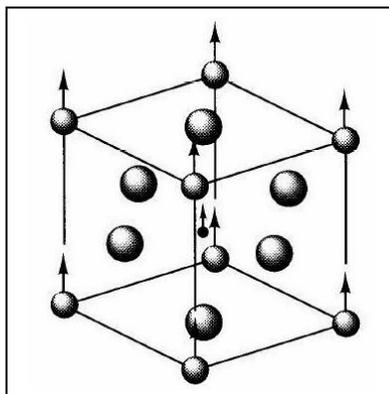
Tabela II: Modos ativos do PT nas Espectroscopias Raman,

Infravermelho e os modos acústicos para a fase cúbica.

Modos Raman ativos	0
Modos IR ativos	$3F_{1u}$
Modo acústico	F_{1u}

A.1.1.5. O Titanato de Chumbo fase tetragonal–

A figura para a fase tetragonal do PT, é:



Onde as posições continuam, de maneira que átomos de chumbo estão nos vértices, os de oxigênio nos centros das faces e o de titânio no centro da célula unitária. No entanto, nesta fase os átomos de oxigênio que se localizam ao longo do eixo c podem ser distinguidos dos que estão nas outras faces. Os elementos e operações de simetria para o PT tetragonal são, de acordo com a figura e com que vimos de teoria de grupo:

- E a identidade que sempre existe, permanece;
- $2C_4$, ao longo do eixo c (ou C_4^1 e C_4^3);

- $C_2(=C_4^2)$ gerados pelo C_4^2 anterior;
- $3\sigma_h$, que permanece ao longo dos eixos a e b, nos centros das faces;
- $2\sigma_d$, que passam pelos vértices opostos.

A exemplo do caso cúbico, consultando a tabela de caracteres, descobrimos que estas

operações pertencem ao grupo espacial C_{4v}^1 . Vemos que somente os sítios C_{4v} , permitem uma espécie única dentro da célula. Embora sejam de a e b, deve-se notar que existe um número infinito de sítios C_{4v} dentro da célula. Assim, os átomos de Pb, de Ti e um de O devem ocupar sítios C_{4v} enquanto que os outros dois "O" devem estar em sítios C_{2v} , acordo com a tabela abaixo.

Tabela III: Posições atômicas dos íons do PT e as simetrias dos sítios de cada íon para a fase tetragonal.

Íon	Simetria dos Sítios	Representações Irredutíveis
Pb	C_{4v}	A_1+E
Ti	C_{4v}	A_1+E
O(1)	C_{4v}	A_1+E
O(2)	C_{2v}	A_1+B_1+2E

Para este caso, somando-se as contribuições de cada um dos íons obtemos a representação do nosso material na fase tetragonal, da seguinte maneira:

$$\Gamma_{total} = 4A_1 + B_1 + 5E$$

A tabela 32E de [48], mostra que os modos acústicos são A_1+E , de modo só $3A_1+B_1+4E$ transformam-se segundo as regras de seleção dos modos vibracionais. As representações irredutíveis classificadas segundo o tipo de atividade estão mostradas na Tabela IV, logo a seguir.

Tabela IV: Modos ativos do PT nas Espectroscopias Raman, Infravermelho e os modos Acústicos para a fase tetragonal.

Modos Raman ativos	$3A_1+4E+ B_1$
Modos IR ativos	$3A_1$
Modos acústicos	$A_1+ E$

Os modos infravermelhos ativos separam-se em ondas longitudinais e transversais. Isso não influi no espectro de absorção infravermelho, pois apenas fônons transversais podem interagir com a radiação infravermelho, mas o espalhamento Raman pode ser observado em ondas longitudinais e transversais, assim encontra-se experimentalmente duas vezes o número de modos A_1 e E preditos por teoria de grupo na referência de J.D.Freire, Katiyar.

APÊNDICE B

TEORIA DE LANDAU

PARA A

TRANSIÇÃO DE FASE

TEORIA DE LANDAU PARA A TRANSIÇÃO DE FASE –

Teoria de Landau define as condições necessárias [26] para ocorrer uma transição de fase em termos de simetria do material. A 1ª condição é que o grupo espacial G da fase de baixa simetria (BS) é um subgrupo do grupo G_0 da fase de alta simetria (AS). A mudança de estrutura pode ser descrita por uma mudança na densidade de carga $\rho(r)$, que fornece a distribuição das posições de equilíbrio dos átomos no cristal. Temos que:

$$\rho(r) = \rho_0(r) - \Delta\rho(r) \quad (\text{B.1})$$

onde $\rho(r)$ é uma função invariante a todas as operações de G , $\rho_0(r)$ é uma função invariante a todas as operações de G_0 e $\Delta\rho(r)$ é uma função que depende de certas operações de G_0 que não estão contidas em G .

Deste modo, $\Delta\rho(r)$ determina $\rho(r)$. Mas toda função arbitrária pode ser descrita como uma soma de funções, transformando-se como as representações irredutíveis de um grupo de simetria. Pode-se escrever $\Delta\rho(r)$ como:

$$\Delta\rho(r) = \sum_{n,j} c_{n,j} \phi_{n,j}(r) \quad (\text{B.2})$$

onde n é o número de representações irredutíveis $\phi_{n,j}$, é a dimensão do grupo G_0 e $c_{n,j}$ são constantes. Ainda segundo Landau, em geral as mudanças de fase correspondentes a representações irredutíveis não se dão à mesma temperatura, ou seja, uma transição de fase de segunda ordem corresponderá geralmente a uma única representação irredutível, $[\phi_j(r)]_{AS}$, diferente da representação unidade, que pertence a G e G_0 e portanto não pode expressar a mudança de estrutura. Assim,

$$\Delta\rho(r) = \sum_j c_j(T, P) \phi_j(r) \quad (\text{B.3})$$

As constantes c_j são funções da temperatura e pressão, e

$$c_j = 0, \text{ para } T > T_c$$

$$c_j \neq 0, \text{ para } T < T_c$$

Devido à natureza contínua da transição de fase de segunda ordem, os c_j são arbitrariamente pequenos próximo a T_c , e se supõe que a energia livre pode ser expandida em uma série de potências de uma combinação linear normalizada dos c_j , denominada η . Supondo inicialmente uma dimensão, logo com os coeficientes A, B, C... sendo funções de T e P.

$$F(T, P, \eta) = F_0 + \alpha\eta + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{3}B\eta^3 + \frac{1}{4}C\eta^4 + \dots + \frac{1}{6}E\eta^6 \quad (\text{B.4})$$

O termo $\alpha\eta$ é sempre nulo, pois F é um escalar e η pertence a uma representação distinta da unidade. Fixando-se a pressão e variando-se a temperatura, a condição de estabilidade do estado, para uma temperatura e pressão dadas, é que a energia livre mínima, isto é:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{T,P} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (\text{B.5})$$

e que este mínimo seja absoluto. O valor de equilíbrio η_s de η está então determinado.

Em uma transição de deslocamento,

$$\eta_{S(BT)} \equiv \langle Q_{(q,j)} \rangle \quad (\text{B.6})$$

é invariante nas operações da fase de baixa temperatura (BT), porque deve pertencer à representação totalmente simétrica do grupo espacial de BT, e

$$A \cong \omega_{(q,j)}^2 \quad (\text{B.7})$$

A correspondência entre $F(T, \eta)$ e uma frequência de fônon, surge de uma equação do oscilador harmônico em uma dimensão.

Na aproximação Harmônica, que considera deslocamentos infinitamente pequenos de “x”, a energia potencial é dada por:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} \frac{k}{m} (\sqrt{mx})^2 = \frac{1}{2} \omega^2 Q \quad (\text{B.8})$$

Em primeira ordem, temos:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial Q^2} = A = \omega_{(q,j)AT}^2 = a(T - T_C) \quad (\text{B.9})$$

que fornece a conhecida relação de ω com a temperatura [C-11, C-15]. Desta forma, quando a frequência do “soft mode” vai a zero, a temperatura T é igual a T_c , isto é, a temperatura de transição é atingida.

CÁLCULO DA PRESSÃO

C.1.1. Cálculo da Pressão –

O cálculo do valor da pressão em cada medida de espectroscopia Raman foi feito baseado no seguinte processo:

Antes de qualquer aquisição de espectro Raman, para um dado valor de pressão, foi feito espectro do rubi com pressão zero sobre a mostra, cujo espectro com dois picos podem ser bem ajustados por lorentzianas é, conforme figura abaixo:

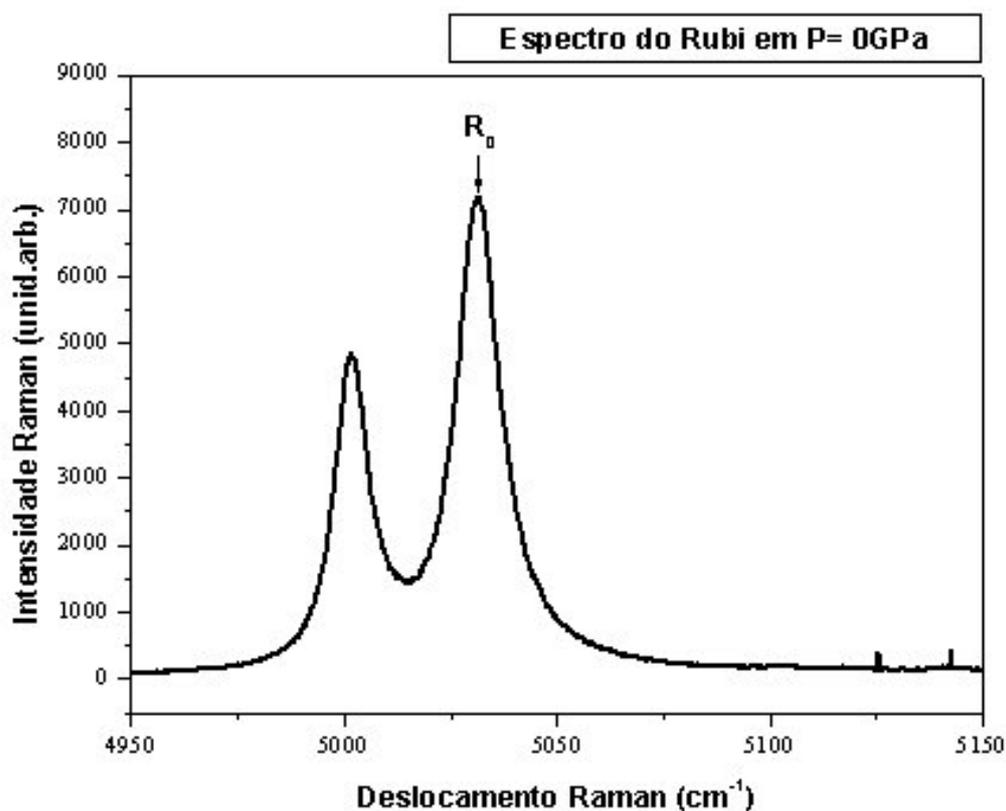


Figura A.1 - 1 Espectro do rubi em P=0 GPa

Na Figura A.1 - 1, temos o espectro do rubi em P= 0GPa, cuja posição do segundo pico denotado por R_0 é determinada em cm^{-1} , sendo esse um valor

relativo, e, nesse caso dado por $R_0 = 5031,5 \text{ cm}^{-1}$. Esta posição foi determinada através do programa de ajuste "Peak Fit" com uma função lorentziana para cada pico do espectro do rubi. Uma vez que a linha de excitação é $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, ou seja, $\lambda = 19436,6 \text{ cm}^{-1}$. O valor absoluto da posição R_0 será determinado pela diferença $19436,6 - 5031,5 = 14405,1$. Que chamamos valor absoluto de R_0 , e que passa a ser o valor de referência para o cálculo das demais pressões "P", através da expressão:

$$P = 380.8 \left\{ \left(\frac{R_0}{R} \right)^5 - 1 \right\}.$$

Onde P será o valor de pressão a ser determinado para cada espectro Raman posterior, R_0 a posição já referida anteriormente; R serão os valores aferidos da posição do segundo pico do espectro do rubi para as medidas a serem feitas antes e depois de cada espectro Raman. Por exemplo, para uma medida posterior a esta em que $P = 0 \text{ GPa}$, quando todo o material: amostra, rubi e mistura de etileno e glicol; já está colocado na DAC. Na DAC é aplicada uma certa pressão, espera-se o sistema estabilizar e faz-se a medida do espectro do rubi. O espectro do rubi é dado pela figura a seguir

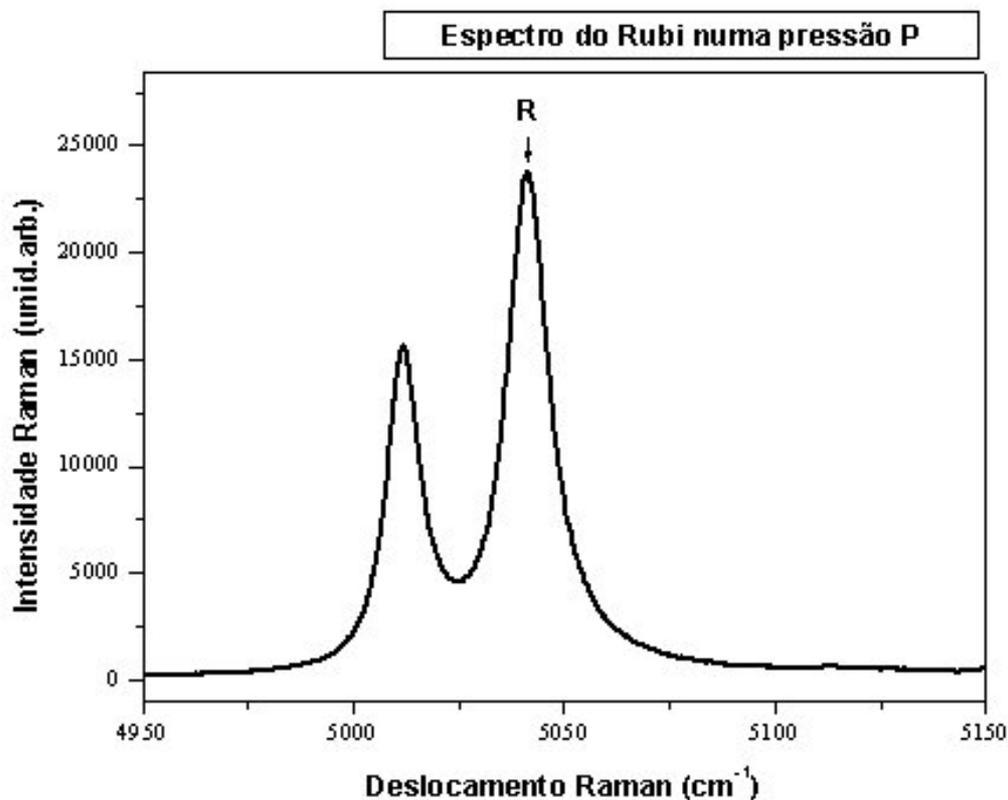


Figura A.1 - 2 Espectro do rubi em uma pressão a ser determinada.

Para este espectro o valor de relativo do segundo pico é $R=5041 \text{ cm}^{-1}$. O correspondente valor absoluto será: $19436,6 - 5041 = 14395,6$. É feito o espectro raman da amostra. Em seguida, uma nova aquisição para o rubi é feita (o que equivale a um novo valor de R) desta vez, $R=5041,5 \text{ cm}^{-1}$. Novamente é calculado o valor absoluto de $R= 19436,6 - 5041,5= 14395,1$. Uma planilha é organizada colocando-se a fórmula de cálculo de P, sendo a variável os valores de R. Para cada par de valores de R, antes e depois, do espectro raman, é calculada a média aritmética que determina o valor de pressão para aquele espectro raman.

8- Bibliografia

- [1] M Kakiham, "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **6**: 7, 1996.
- [2] F.Lanciotti Jr. Contribuições ao Estudo de Sólidos Desordenados por Espectroscopia Óptica/ São Carlos. DF/UFSCar. Tese de Doutorado, 2002.
- [3] E.C.de Souza Tavares. Estudo das propriedades vibracionais de cerâmicas ferroelétricas de $Pb_{1-x}La_xTiO_3$. DF/UFSCar. Tese de Doutorado, 1997.
- [4] S. Chu e C. Chen, *Mater. Res. Bull.* **35**, 2317 (2000).
- [5] K. K. Deb., *Ferroelectrics* **82**, 45 (1998).
- [6] L. Brillouin (1922), *Ann. Phys. (Paris)* **88**, 17.; A. Smekal (1923), *Naturwissenschaften*, 11, 873.
- [7] C.V. Raman e K.S. Krishnan (1928). *Nature*, **121**, 50.
- [8] G. Landsberg e L. Mandelstam (1928) *Naturwissenschaften*, **16**, 557; 772.
- [9] S.P.S. Porto e D.L. Wood (1962) *J. Opt. Am*, **52**, 251.
- [10] M. Delhay e M. Migeon (1966) *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **262**, 702; 1513.
- [11] O. Sala (1996), "Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho", Editora UNESP. São Paulo.
- [12] www.renishaw.com.br
- [13] <http://www.sbgeo.org.br/rgb/vol34>
- [14] http://www.teleco.com.br/tutoriais/tutorial_raman/pagina_2.asp
- [15] <http://www.usp.agen>

-
- [16] <http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n2/3452.pdf>
- [17] <http://www.ufpa.br/ccen/fisica/gfma/index.html>
- [18] <http://www.forumpcs.com.br/coluna.php>
- [19] <http://www.forumpcs.com.br/coluna.php>
- [20] <http://www.physics.ncsu.edu:8380/courses/py299as/olinda/trabalhosSimposio/dalvaLuciaDeFaria.html>
- [21] http://www.agencia.fapesp.br/boletim_dentro.php
- [22] <http://www.s bq.org.br/26ra/nanotubos.htm>
- [23] <http://www.semi.df.ufscar.br>
- [24] D.A.Long., *Raman Spectroscopy*. Mc Graw-Hill. Book Company, Great Britain, 1977.
- [25] L.B.Humphreys, A.A. Maradudin: Phys.Rev.B6, 3886 (1972).
- [26] W. Hayes, R. Loudon: *Scattering of Light by Crystals*, Wiley, New York (1978)
- [27] S.P.S. Porto e D.L. Wood, *J.Opt. Soc. Am.* 52, 251(1962).
- [28] D.L.Rosseau, R.P.Bauman e S.P.S.Porto, *J.Raman Spec.*, 10, 253 (1981).
- [29] M.E. Lines e A. M.Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford (1977).
- [30] G. Godefroy e B. Jannot, *Diffusionless Phase Transition and Related Structures in Oxides*, 80, editado por C. Boulesteix, Trans Tex Publications, USA, (1992).
- [31] T.Mitsui, I.Tatsuzaki e Eigi Nakamura, *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*, Gordon e Beach Science Publishers, New York (1976).
- [32] Associação Brasileira de Cerâmicas, *Cerâmica* 37 (249), p.15-A (1991).
- [33] B. Jaffe, W.R.Cook, e H.Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, UK, (1971).

-
- [34] F. Jona, e G. Shirane, "Ferroelectric Crystals", Dover Pub. Inc., New York, USA.
- [35] G. Teowee, K.C. McCarthy, E.K. Franke, J.M. Boulton, T.P. Alexander, T.J. Bukowski e D.R. Uhlmann, *Ferroelectrics Thin Films V*, vol. 433, 431, editado por S.B. Debu, R. Ramesh, B.A. Tuttle, R.E. Jones e I.K. Yoo, Materials Research.
- [36] D. Shirane e S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn* **6** (1951) 256.
- [37] I. Udea e S. Ikegama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **7**, 236 (1968).
- [38] H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto e Y. Ito, *J. Acoust. Soc. Am.* **72**, 1114 (1982).
- [39] M.P. Pechini. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". U. S. Patent, N° 3330697, 1967.
- [40] I.T. Weber. *Síntese e caracterização de sensores para álcoois, a base de SnO₂*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado, 101 p.
- [41] E.R. Leite; C.M.G. Souza; E. Longo. & J.A. Varela. "Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part 1. "Characterization of the polymeric precursor and their thermal decomposition". *Ceram. Int.*, **21**: 143, 1995.
- [42] S. Kumar; G.L. Messing, & W.B. White. "Metal organic resin derived barium titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3): 617, 1993.
- [43] E.C. Paris, Estudo da influência do Sm e Er em Cerâmicas de PbTiO₃ / São Carlos : UFSCar, Tese de Doutorado, 2006. 211p.
- [44] M. Kakihama. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **6**: 7, 1996.

-
- [45] S.R. Lázaro, *Síntese e caracterização do titanato de cálcio – CaTiO₃*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2002. Dissertação de Mestrado, 47 p.
- [46] C.M. Foster, Z.Li, D.Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E.Rehn, G.R.Bai, D.Guo, H.You, K.L.Merkle, “Substrate effects on structure of epitaxial PbTiO₃ thin films prepared on MgO, LaAlO₃ and SrTiO₃ by metalorganic chemical-vapor deposition”. *J.Appl.Phys.*, **78 (4)**: 2607, 1995.
- [47] R. Roy, Proceedings of the Conference on Phase Transitions and Their Applications in Materials Science, **p. 13**, University Park, Pennsylvania, Pergamon Press (1973).
- [48] E.K.H. Salje, Crystallography and Structural Phase Transitions, An Introduction, Acta Crystal., **Vol. A-47**, p.453 (1991).
- [49] R. Blinc. e B. Zeks, “Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics”, Selected Topics in Solid State Physics, **Vol. XIII**, North-Holland Publishing Company, Amsterdan (1974).
- [50] P. R. Andrade e S.P.S. Porto, Annual Review of Materials Science **4** (1974).
- [51] W.P. Mason, Phys. Rev. **72**, 854 (1947).
- [52] W. Cochran, Phys. Rev. Lett. **3**, 412 (1959).
- [53] M.T. Dove, “Introduction to Lattice Dynamics”, **p.112**, Press Syndicate, University of Cambridge, (1993).
- [54] Lyddane, Sachs e Teller, Physical Review, **59**, 673 (1941).
- [55] W.R. Cochran, Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity, Advances in Physics **9**, 387-423, 1960.
- [56] J.A. Sanjurjo, E. López-Cruz e G. Burns, Solid State Commun. **48(3)**, 221 (1983).

-
- [57] Y. Yacoby, R.A Cowley, T.J. Hosea, D.J. Lockwood e W. Taylor, J. Phys. C, **11**, 5065 (1978).
- [58] D.A. Bruce e W.G. Stirling, J. Phys. C, **16**, 841 (1983).
- [59] S. Satija e R.A. Cowley, Phys. Rev. B, **11**, 6765 (1982).
- [60] R.A. Cowley, Raman Spectroscopy: Sixty years on, Vibrational Spectra and Structure, **Vol. 17A**, 1-10, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands (1989).
- [61] M. Tokunaga, Order-disorder Type Aspects in Displacive Type Ferroelectrics Phase Transitions, J. Kor. Phys. Soc., **Vol. 27**, p. S-30 (1994).
- [62] B.D. Silverman, Phys. Rev., **Vol. 125**, n°. 6, 1921. (1962).
- [63] G.J. Piermarini, C.E. Weir, J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. **A 66**, 325.(1962).
- [64] C.E. Weir, S. Block and G.J. Piermarini, , J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. **C 69**, 275.(1965).
- [65] A. Van Valkenburg, Conference Internationale Sur-les-Hautes Pressions, Le Creusot, Saone-et-Loire, France.(1965).
- [66] J.D. Barnett, S.Block, and G.J. Piermarini, Rev. Sci. Instrum. **44**, **1**.(1973).
- [67] G.J. Piermarini, S.Block, J.D. Barnett, and R.A. Forman, J. Appl. Phys. **46**, **2774**.(1975).
- [68] G.J. Piermarini, and S.Block, Rev.Sci. Instrum. **46**, **973**, (1975).
- [69] G.J. Piermarini, S. Block, and J.S.Barnett, J. Appl.Phys. **44**, **5377**. (1973).
- [70] J. Ferraro, and L.J. Basile, Appl. Spectrosc. **28**, **505**. (1974).
- [71] D.M. Adams, S.K. Sharma, and R. Appleby, Appl.Opt. **16**, **2572**. (1977).
- [72] D.M. Adams, and S.K. Sharma, Appl.Opt. **18**, **594**. (1979).
- [73] B. Welber, Rev. Sci. Instrum. **47**, **183**. (1976).
- [74] B. Welber, Rev. Sci. Instrum. **48**, **395**. (1977).

-
- [75] D.M. Adams, and S.K. Sharma, J.Phys. **10**, **10**. (1977a).
- [76] D.M. Adams, and S.K. Sharma, J.Phys. **E 10**, **838**. (1977b).
- [77] K. Syassen, and R. Sonnenschein, Rev. Sci. Instrum. **53**, **644**. (1982).
- [78] J.W. Brash, A.J. Melveger, and E.R. Lippincott, 1968, Chem. Phys. Lett. **2**, **99**. (1968).
- [79] C.V. Postmus, V.A. Maroni, J.R.Ferraro, and S.S. Mitra, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, **269**. (1968).
- [80] D.M.Adams, S.J.Payne, and K.M. Martin, Appl. Spectrosc. **27**, **377**. (1973).
- [81] B.A. Weinstein, and G.J. Piermarini, Phys.Rev. **B 12**, **1172**. (1975).
- [82] K.R.Hirsch, and W.B. Holzapfel, 1981, Rev. Sci. Instrum. **52**, **52**. (1981).
- [83] S.K. Sharma, H.K.Mao, and P.M. Bell. Phys.Rev. Lett. **44**, **886**. (1980a).
- [84] C.H. Whitfield, E.M. Brody, and W.A. Bassett, Rev. Sci. Instrum. **47**, **942**. (1976).
- [85] B.A.Weinstein, and R.Zallen, in *Light Scattering in Solids*, edited by M.Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin) (in press).(1982).
- [86] G.Burns; B.A. Scott. "*Lattice modes in ferroelectric perovskites: PbTiO₃*". Phys.Rev. B, V.7, n.7, p. 3088-3101 (1973).
- [87] G. Burns e B.A. Scott, *Phys.Rev.Lett.* **25**, n.3, 167 (1970).
- [88] M. Cho Seong, e M. Jang Hyun, *App. Physics Letters*, **Vol. 76**, 21, 3014-3016, (2000).
- [89] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier Science Publishers, Los Angeles (1991).
- [90] O. Bidault, Tese de doutorado, Université de Bourgnoune, Bourgnoune, France (1995).

-
- [91] C.M.Foster, Z. Li, Grimsditch, S-K.Chan e D.J. Lam. Phys. Rev. **B 48**, 10160 (1993).
- [92] C.M. Foster, M. Grimsditch, Z. Li e V.G. Karpov, Phys. Rev. Lett. **71**, 1258 (1993).
- [93] J.A.Sanjurjo, E.López-Cruz, G.Burns., Phys.Rev. **B 28** (12), 7260-7268 (1983).
- [94] F. Cerdeira, W.B. Holzappel, and D. Bäuerle, Phys. Rev. B **11**, 1188 (1975).
- [95] W.R. Cochran, Phys.Rev.Lett., Vol.3, **9**, 412 (1959).
- [96] G. Shirane, R.Pepinsky, and B.C.Frazer “X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_3 ”. *Acta Cryst.*, **9**: 131, 1956.
- [97] A.Bristoti e J.H. Nicola, Aplicações da teoria de grupos na espectroscopia Raman e infravermelho, Secretaria geral da organização dos estados americanos, Washington, D.C., U.S.A..